

**Die elektrochemische Oxidation
von Kohlenmonoxid
an Palladium, Gold und der
Legierungsreihe Gold + Palladium**

vorgelegt von

ERICH MIZERA
aus
Mühldorf

1981
—



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549025_0069

Die elektrochemische Oxidation von Kohlenmonoxid
an Palladium, Gold und der Legierungsreihe Gold+
Palladium

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Erich Mizera
aus
Mühldorf
1981



Berichterstatter: 1. Prof.Dr.K.Goßner
2. Prof.Dr.G.Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 31.Juli 1981

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1977 bis Mai 1981 am Physikalisch-Chemischen Institut der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Leitung von Prof.Dr.K.Goßner durchgeführt.

Herrn Prof.Dr.K.Goßner danke ich herzlich für die Überlassung der Arbeit , für seine Unterstützung und für sein stetes Interesse am Fortgang der Untersuchungen.

<u>1. Einleitung</u>	1
<u>2. Experimentelles</u>	3
2.1. Substanzen	3
2.2. Geräte	4
<u>3. Untersuchungsmethoden</u>	5
3.1. Verwendbarkeit elektrochemischer Methoden	5
3.2. Zyklische Voltammetrie	7
3.2.1. Allgemeines	7
3.2.2. Bestimmung von Bedeckungsgraden	8
3.2.3. Aufnahme von Adsorptionsisothermen	9
3.2.4. Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten	11
<u>4. Die Chemisorption von CO an Elektroden</u>	13
4.1. Allgemeines zur CO-Chemisorption an Metallen	13
4.2. Der Einfluß des Lösungsmittels und des Potentials	16
4.2.1. Vorbemerkungen	16
4.2.2. Adsorption von Neutralmolekülen	16
4.2.3. Adsorption von Ionen	18
4.3. Adsorption von CO an Pd-Elektroden	20
4.3.1. Bestimmung von θ_{CO}	20
4.3.2. Vergleiche mit Gasphasenmessungen	24
4.3.3. Das Auftreten von CO-Isomeren	27
4.4. Die Chemisorption von CO an Gold	30
<u>5. Die anodische Oxidation der Metalloberflächen</u>	32
5.1. Allgemeines	32
5.2. Die anodische Oxidation von Pd	33
5.2.1. Einführung	33
5.2.2. Ergebnisse	36
5.2.3. Literaturzusammenfassung von Gasphasenmessungen	39
5.2.4. Elektrochemische Ergebnisse	41
5.2.5. Die chemische Stabilität der gebildeten Oxide im Elektrolyten	47
5.2.6. Absorption von Sauerstoff	49

5.3. Die anodische Oxidation von Gold	53
5.3.1. Gasphasenergebnisse	53
5.3.2. Elektrochemische Untersuchungen	53
5.3.3. Der Beginn der elektrochemischen Oxidation von Gold	58
5.3.4. Die Stabilität der Goldoxide im Säuren	62
<u>6. Verhalten von Au+Pd-Legierungen im Anodischen</u>	64
6.1. Allgemeines zur Adsorption an Legierungen	64
6.2. Eigenschaften von Au+Pd-Legierungen	65
6.3. Die anodische Oxidation	68
6.3.1. Untersuchung der Oberflächenzusammensetzung	68
6.3.2. Korrosion	74
6.3.3. Chemisorption von Sauerstoff	77
6.4. Chemisorption von CO	84
6.4.1. Auftreten von CO-Isomeren	84
6.4.2. Bestimmung der CO-Bedeckung	86
6.4.3. Heterogenisierung der Oberfläche	88
6.5. Untersuchungen mit Pd-Filmen auf Gold	92
6.5.1. Abscheidung und Auflösung von Pd-Filmen	92
6.5.2. Legierungsbildung	95
6.5.3. Gleichgewichtsbedeckung mit Pd	99
6.5.4. Zeitliche Änderung der oxidierbaren Pd-Menge	100
6.5.5. Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Palladium in Gold	102
6.5.6. Diskussion des hohen Wertes von D	104
<u>7. Die Oxidation von CO an Pd</u>	106
7.1. Literaturübersicht von Gasphasenmessungen	106
7.2. Frühere elektrochemische Arbeiten	108
7.3. Ergebnisse	109
7.3.1. Übersicht und Einteilung	109
7.3.2. $\theta_o < 0,1$, CO-Nachdiffusion möglich	111
7.3.3. $\theta_o < 0,1$, CO-Nachdiffusion nicht möglich	114
7.3.4. θ_o und θ_{co} vergleichbar groß, CO-Nachdiffusion möglich	120
7.3.5. θ_o und θ_{co} vergleichbar groß, keine CO-Nach- diffusion möglich	123

7.3.6. $\theta_{CO} > \theta_{CO}$, CO-Nachdiffusion möglich	124
<u>8. Die Oxidation von CO an Gold</u>	125
8.1. Einführung und frühere Arbeiten	125
8.2. Ergebnisse	125
8.2.1. Messungen in saurem Medium	125
8.2.2. Messungen im Neutralen	133
8.3. Diskussion	137
<u>9. Die Oxidation von CO auf Au+Pd-Legierungen</u>	137
9.1. Frühere Arbeiten an VIII+Ib-Legierungen	137
9.2. Ergebnisse	140
9.2.1. Einfluß der Legierungszusammensetzung	140
9.2.2. Änderung der Oberflächenzusammensetzung während der Reaktion	144
9.2.3. Spezifische Reaktion von CO mit den Oxiden der Komponenten	145
9.3. Diskussion	148
<u>10. Oszillationen des Stroms während der CO-Oxidation</u>	149
10.1. Befunde	149
10.2. Reproduzierbarkeit	153
10.3. Oszillationen bei anderen elektrochemischen Systemen	155
10.4. Zustandekommen der Oszillationen beim System Pd/CO	156
<u>11. Die Oxidation von PF_3 als Vergleichsreaktion</u>	159
11.1. Einführung	159
11.2. Eigenschaften von PF_3	160
11.3. Ergebnisse	162
11.4. Diskussion	168
<u>12. Zusammenfassung</u>	170
<u>13. Schlußbetrachtungen</u>	174
Anhang: Photoelektronenspektroskopische Untersuchung der Legierung Au ₁₀ -Pd auf O-Absorption	176
Literaturverzeichnis	177

1. Einleitung

Auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse ist die Oxidation von CO an Metalloberflächen eine der am häufigsten untersuchten Reaktionen. Das große Interesse an der CO-Oxidation gründet sich einerseits auf die Hoffnung, hier an einem System mit einer begrenzten Anzahl von möglichen Reaktionspfaden modellhafte Vorstellungen über den molekularen Reaktionsablauf experimentell überprüfen zu können. Andererseits sind die Ergebnisse solcher Untersuchungen von einiger Bedeutung hinsichtlich einer praktischen Verwertbarkeit, da CO einen der meistversprechenden Brennstoffe für Brennstoffzellen darstellt(1,2).

Die bisherigen Kenntnisse über die Elementarschritte bei der CO-Oxidation an Metalloberflächen wurden fast ausschließlich durch spektroskopische Untersuchungen an Einkristallen in Hochvakuum vermittelt(3,4). Diese Ergebnisse erleichtern die Interpretation der aus elektrochemischen Messungen gewonnenen Daten erheblich. Aus diesen können zwar sehr genau Ladungsumsätze bestimmt werden, jedoch wären auch bei Einkristalluntersuchungen keine Aussagen etwa darüber möglich, ob geordnete Adsorptionsstrukturen auftreten und welchem Ladungsumsatz sie zuzuordnen wären. Auch Änderungen der elektronischen Zustandsdichten sind nur spektroskopisch zu erfassen. Andererseits gestattet es aber die Elektrochemie, oberflächenspezifische Messungen bei Bedingungen vorzunehmen, wie sie etwa auch in einer praktisch betriebenen Brennstoffzelle herrschen. Der erforderliche experimentelle Aufwand ist dabei verhältnismäßig gering. Darüber hinaus ist das energetische Auflösungsvermögen bei elektrochemischen Messungen wesentlich höher als bei den spektroskopischen Methoden. Potentialunterschiede von 10mV, die ohne jede Schwierigkeit gemessen werden können, entsprechen bei einem Ein-Elektronenprozeß Energiedifferenzen von nur etwa 0,2kcal.

In letzter Zeit wurde bei einer Reihe von heterogen katalysierten Oxidationen an Legierungen eine zum Teil bedeutend höhere Aktivität als bei den Reinetallen gefunden (5-9). Für die Deutung dieser Erscheinung wurden vorwiegend Einflüsse der Elektronenstruktur des Katalysators oder die Jeweilige geometrische Anordnung der Atome der Legierungspartner auf der Oberfläche verantwortlich gemacht. Die Ergebnisse von Untersuchungen jüngeren Datums lassen erkennen, daß die speziellen chemischen Eigenschaften der Oberflächenatome einen stärkeren Einfluß besitzen, als dies lange Zeit angenommen wurde.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war zunächst die Aufklärung des Verlaufs der elektrochemischen Oxidation von CO an Palladium. Der Ablauf dieser Reaktion ist von Gasphasenuntersuchungen her bereits gut bekannt, so daß die auf elektrochemischem Wege erzielten Ergebnisse verglichen werden können. Darüber hinaus war der Einfluß der Zulegierung von Gold, welches CO fast nicht adsorbiert, zu untersuchen. Gold+Palladium-Legierungen sind homogen(10) und verhalten sich elektrochemisch bis zu relativ hohem positivem Potential inert. Da sie auch nicht sonderlich zur bevorzugten Anreicherung eines der beiden Legierungspartner an der Oberfläche neigen (11-14), eignen sie sich gut für die vorgesehenen Messungen.

2. Experimentelles

2.1. Substanzen und Elektroden

Alle Messungen wurden in einer thermostatisierbaren Meßzelle (Metrohm) bei $22 \pm 1^\circ\text{C}$ durchgeführt. Der jeweilige Elektrolyt wurde aus dreifach destilliertem Wasser und 'Suprapur'-Reagentien (Merck) hergestellt. Gelöster Sauerstoff wurde durch Einleiten von nachgereinigtem Stickstoff (Linde) entfernt. Während der Messungen wurde ein schwacher Stickstoffstrom über den Elektrolyten geleitet, um das nachträgliche Eindringen von Sauerstoff zu verhindern.

Als Arbeitselektroden kamen kaltgezogene Drähte und kaltgewalzte Bleche verschiedener Formen und Größen zur Anwendung (Heraeus, 99,99%). Zur Vermeidung eines zu großen ohmschen Spannungsabfalls betrug die maximale Größe nur etwa 50mm^2 . Zur Erneuerung der Elektrodenoberflächen wurden diese entweder mit einem geschliffenen Schabrubin abgeschabt, oder mit immer feinerem Reibpapier und Al_2O_3 -Pulver (Metrohm) abgeschmirgelt. Diese Prozedur wurde vor jeder Messung an Legierungselektroden durchgeführt. Die Reinmetallelektroden konnten, sofern nicht aus Gründen der Vergleichbarkeit eine gleiche Vorbehandlungsweise wie bei den Legierungen angezeigt war, auch elektrochemisch durch mehrfache anodische und kathodische Belastung von Verunreinigungen befreit werden. Als Bezugs elektrode diente eine gesättigte Mercuro-sulfatelektrode, die gegen eine Normalwasserstoffelektrode (NWE) ein Potential von 0,680V aufweist. Als Gegenelektrode wurde ein Goldblech in einem Frittengefäß verwendet.

Die benötigten Spülgase wurden von Matheson Gas Products geliefert ($\text{CO } 99,9\%$, $\text{FF}_3 99,0\%$) und ohne weitere Vorbehandlung verwendet, nachdem Versuche, noch vorhandene Verunreinigungen mit Molekularsieben oder durch Ausfrieren zu entfernen, keine erkennbare Verbesserung brachten.

2.2. Geräte

Ein Blockschaltbild der Meßanordnung ist in Abb.1 gezeigt:

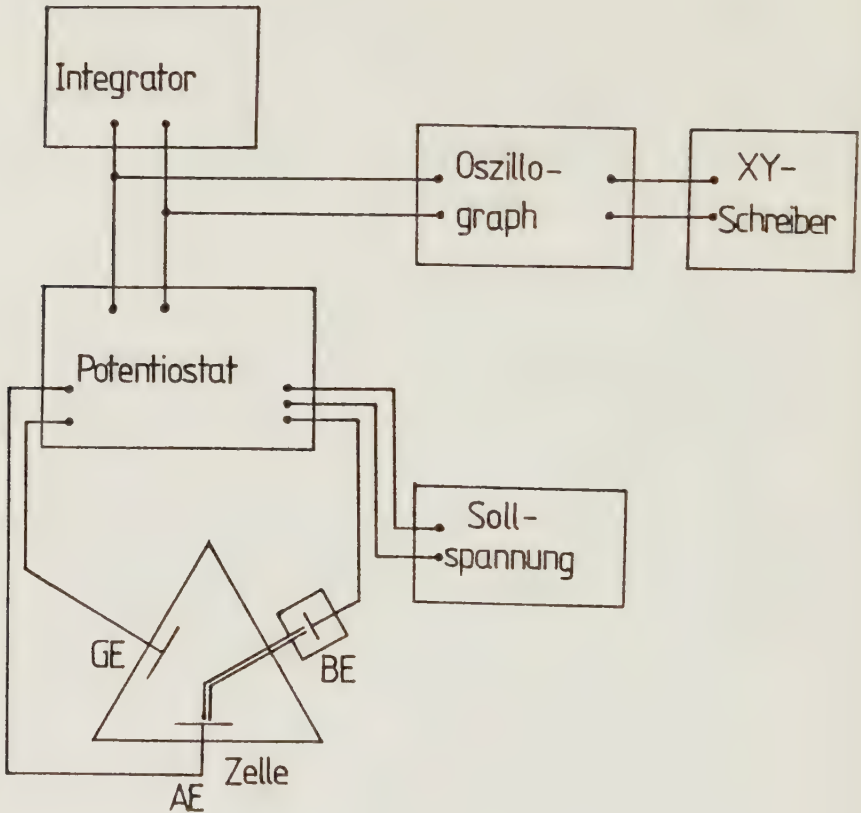


Abb.1: Blockschaltbild der Meßanordnung

Das Kernstück der Anordnung ist der Potentiostat (LB 75M, Wenking). Dieser regelt den in der Zelle zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode fließenden Strom so, daß

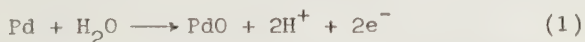
die zwischen der Arbeitselektrode und der Bezugslektrode gemessene Spannung gleich der vorgegebenen Sollspannung ist. Diese wird dem Sollspannungsgenerator (VSG72, Wenking) entnommen, der entweder Spannungsdreiecke oder -rampen liefert, deren Anfangs- und Endpotential auf 1mV genau einzustellen sind. Die Voltgeschwindigkeit dU/dt kann dabei stufenlos von 0 bis $> 1000V/s$ variiert werden.

Die Stromregistrierung erfolgte mit Hilfe eines digitalen Speicheroszillographen (Nicolet, 1090A), von dem aus der bedeutsame Teil des Signals vergrößert mit einem X-Y-Schreiber (HP 7004B) aufgezeichnet werden kann. Gleichzeitig wurde die Integration des geflossenen Stroms mit Hilfe eines Hochgeschwindigkeitsintegrators (TS 100N, TIME Elektronik) vorgenommen, der den hier erforderlichen Leistungen entsprechend umgebaut worden war.

3. Untersuchungsmethoden

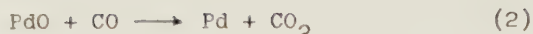
3.1. Verwendbarkeit elektrochemischer Methoden

Da die entscheidenden Schritte bei der CO-Oxidation an der Oberfläche eines festen Katalysators ablaufen (sofern man die bei drastischeren Bedingungen mögliche Gasphasenreaktion außer Betracht läßt) ist eine oberflächenempfindliche Methode zur Untersuchung des Reaktionsverlaufs notwendig. Elektrochemische Methoden eignen sich stets dann zum Studium von Vorgängen an der Oberfläche, wenn damit ein Ladungsdurchtritt durch die Elektrodenoberfläche verbunden ist. Sie sind dann immer in hohem Maße oberflächenempfindlich. Im vorliegenden Fall läßt sich der Reaktionsverlauf über den Verbrauch des zur CO-Oxidation erforderlichen Sauerstoffs verfolgen, der aus dem Wasser gemäß



gebildet wird. Die Weiterreaktion des Palladiumoxids mit

CO gemäß



schafft dann wieder neue Adsorptionsstellen. Es sei hier betont, daß diese Brutto-Reaktionsgleichungen über den eigentlichen Reaktionsverlauf nichts aussagen.

Prinzipiell lassen sich Adsorptionsstudien von Neutralmolekülen auch durchführen, ohne daß ein Ladungsdurchtritt durch die Oberfläche erforderlich wäre. Diese als Tensammetrie (15,16) bezeichnete Methoden machen sich die Phasenverschiebung zwischen faraday'schem und kapazitivem Strom zunutze, wobei nur die durch die Adsorption verursachte Änderung des kapazitiven Stroms beobachtet wird. Da CO aber erst im Bereich der Oxidbildung des Metalls merklich desorbiert wird, sind für dieses Adsorptiv durch tensammetrische Messungen keine neuen Aufschlüsse zu erwarten.

Bei elektrochemischen Messungen stehen als Variable vor allem die Spannung U , der Strom I , die Zeit t und bei den voltammetrischen Methoden die Voltgeschwindigkeit $v = dU/dt$ zur Verfügung. Bei festgehaltenem Potential läßt sich der Reaktionsverlauf direkt über die Aufnahme von Strom-Zeit-Kurven verfolgen, da der Strom nach

$$I = nFr \quad (3)$$

direkt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit r ist. Spannungs-Zeit-Kurven lassen sich galvanostatisch oder bei offenem Stromkreis aufnehmen. Sie können wichtige Ergänzungen zu den anderen Methoden liefern, jedoch ist die Interpretation häufig weniger eindeutig als bei anderen Methoden. Während die Abhängigkeit von anderen Variablen hier nur bei spezielleren Fragestellungen unter-

sucht wurde, erwies sich die seit der Einführung von Will und Knorr als zyklische Voltammetrie (17) bezeichnete Methode als die weitaus bedeutendste für diese Messungen.

Auf die Aufnahme von Temperaturabhängigkeiten wurde verzichtet, da sowohl die CO-Löslichkeit wie auch die Viskosität des Elektrolyten und die Potentiale der Meß- und Bezugselektroden beeinflusst werden. Eine Auswertung wäre deshalb nur mit Hilfe einiger zusätzlicher Annahmen möglich.

3.2. Zyklische Voltammetrie

3.2.1. Allgemeines

Bei den voltammetrischen Methoden wird der Strom in Abhängigkeit vom Potential gemessen, wobei als zusätzliche Variable die Voltgeschwindigkeit zur Verfügung steht. Bei Umkehrung der Richtung des Spannungsvorschubs kann sofort die Rückreaktion untersucht werden, was häufig Schlüsse über die Stabilität der im Hinlauf gebildeten Spezies gestattet. Abb.2 zeigt ein Voltammogramm der Oxidation von Pt in 1M H_2SO_4 . Pt eignet sich zu einer allgemeinen Erklärung

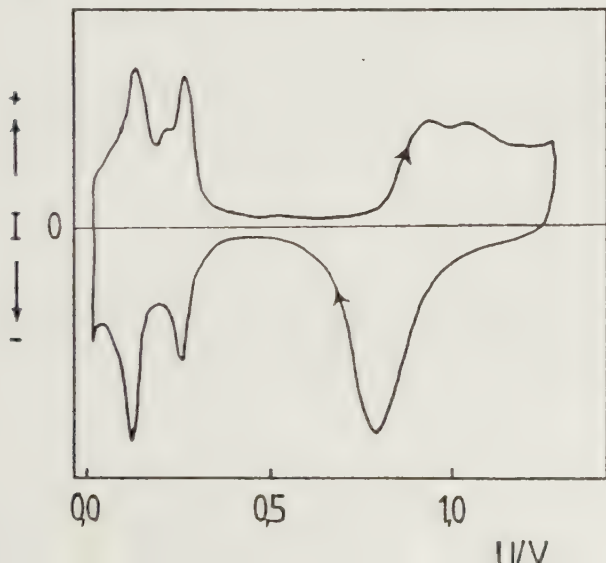


Abb.2

rung der bei der Oxidation von Edelmetallen ablaufenden Vorgänge besser als Pd, da dieses wegen seines hohen H-Absorptionsvermögens ein etwas untypisches Verhalten zeigt. Im Hinlauf erkennt man im Bereich von 0V bis 0,4V drei Maxima des Stroms, die auf die Oxidation von adsorbiertem H zurückzuführen sind. Diese Region läßt sich bei massiven Pd-Elektroden im wäßrigen Elektrolyten nicht auflösen. Bis etwa 0,8V schließt sich der Doppelschichtbereich an. Hier fließt kein faraday'scher Strom; der zu beobachtende Reststrom wird vorwiegend durch die Umladung der elektrischen Doppelschicht hervorgerufen. Für Untersuchungen von Elektrodenreaktionen ist meist ein breiter Doppelschichtbereich erwünscht, da hier keine Störungen durch Reaktionen der Elektrode mit dem Elektrolyten auftreten. Die Sauerstoffabscheidung erfolgt stets mit einer beträchtlichen Überspannung bei etwa 1,5V (thermodyn.Potential: 1,229V). Im Rücklauf finden sich die Maxima der Reduktion der Oxidschicht (bei etwa 0,8V) und die der Reduktion von H^+ zu H_{ads} im Gebiet von 0,4V bis 0V. Bei 0V setzt die an Pt-Metallen sehr starke Abscheidung von Wasserstoff ein.

3.2.2. Bestimmung von Bedeckungsgraden

Zur elektrochemischen Untersuchung von Adsorptionsvorgängen eignen sich nur nicht-stationäre Meßmethoden, da der stationäre Strom gegen Null geht, sobald die Gleichgewichtsbedeckung erreicht ist. Erst im Bereich der H_2 - oder O_2 -Abscheidung lassen sich stationäre Ströme messen. Der einem bestimmten Vorgang entsprechende Ladungsumsatz Q läßt sich nach

$$Q = \int I dt \quad (4)$$

ermitteln. Für genauere Messungen ist noch eine kleine Korrektur für die Aufladung der Doppelschicht anzubringen, wobei allerdings die Potentialabhängigkeit der

Doppelschichtkapazität nur in wenigen Fällen bekannt ist. Bedeckungsgrade erhält man aus

$$\theta = \int Idt / Q_M \quad (5)$$

wobei Q_M die einer Monoschicht entsprechende Ladung ist.

3.2.3. Aufnahme von Adsorptionsisothermen

Wenn mit verschiedenen v aufgenommene Voltammogramme in einer Auftragung verglichen werden sollen, so muß der Strom auf den jeweiligen Wert von v bezogen werden. Dies erfolgt durch eine entsprechende Änderung der Ordinateneinheiten. Man erhält dann nach

$$I/v = (dQ/dt) \cdot (dt/dU) = dQ/dU = C \quad (6)$$

die sogenannte Pseudokapazität C . Diese wird auch erhalten, wenn man U schrittweise erhöht und die zu den ΔU gehörigen ΔQ am Integrator abliest. Die letztere Methode ist vorzuziehen, wenn sich der betrachtete Prozeß auch bei sehr niedrigen v nicht im Gleichgewicht befindet, da sehr langsame Voltgeschwindigkeiten elektronisch nicht so gut regelbar sind. Ob man bei Voltammogrammen an der Ordinate I oder C abträgt ist letztlich eine Frage der Zweckmäßigkeit. C setzt sich bei einem reinen Adsorptionsvorgang aus der Doppelschichtkapazität C_D (etwa $20 \mu F/cm^2$) und der eigentlichen, meist weit größeren Adsorptions-Pseudokapazität C_A zusammen. Der Gesamtstrom ergibt sich dann zu

$$I = C_D v + C_A \cdot \quad (7)$$

Der Verlauf des um den C_D -Anteil verminderten Stroms entspricht einer differenzierten elektrochemischen Isotherme. Wenn beim Adsorptionsvorgang ein Ladungstransfer erfolgt, so gilt

$$\theta / C_A (1-\theta) = K_1 \exp(UF/RT) = \exp(-\Delta G_{ads}/RT) \exp(UF/RT) \quad (8)$$

Dabei ist K_1 eine Gleichgewichtskonstante und U die Potentialdifferenz über der Grenzfläche. Bei Adsorption von Neutralsmolekülen entfällt der zweite Exponentialterm (vgl.

aber Abschn.4.2.2.) . Berücksichtigt man laterale Wechselwirkungen auf der Oberfläche, so erhält man

$$(\theta/1-\theta) = K_1 C_A \exp(UF/RT) \exp(-g\theta). \quad (9)$$

Diese nach Frumkin (18) benannte Isotherme berücksichtigt die Änderung der Bindungsenergie mit dem Bedeckungsgrad. Der Faktor g berücksichtigt die Art der Wechselwirkung (Abb.3).

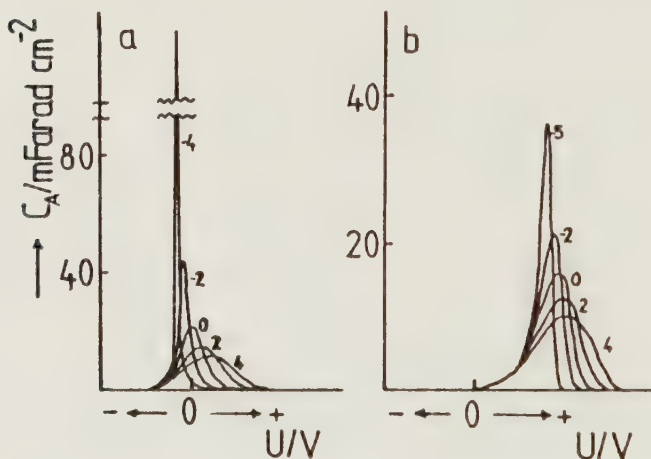


Abb.3: Abhängigkeit der Adsorptions-Pseudokapazität C_A vom Potential bei verschiedenen Werten von g
a) reversibler Fall
b) irreversibler Fall

Bei $g > 0$ herrscht zwischen den adsorbierten Teilchen eine abstoßende Wechselwirkung. Dies führt zu einer Verbreiterung der Halbwertsbreiten der Maxima. Bei $g < 0$ nimmt die

Halbwertsbreite ab, bis schließlich bei $g < 4$ eine Phasentrennung auf der Oberfläche auftritt (19).

3.2.4. Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten

Die Geschwindigkeit von Elektrodenvorgängen kann in weiten Bereichen durch die Untersuchung der Verschiebung der Strommaxima bei verschiedenen Voltgeschwindigkeiten bestimmt werden. Solange sich eine Reaktion im Gleichgewicht befindet, ist die Lage des zugehörigen Maximums unabhängig von v . Wird das Verhältnis v/k der Voltgeschwindigkeit zur Geschwindigkeitskonstanten k vergrößert ($> 10^{-2}$), so wird das Maximum bei anodischen Prozessen in den positiven, bei kathodischen Vorgängen in den negativen Potentialbereich verschoben. Trägt man die Potentialverschiebung ($U_m - U_m^0$) der betrachteten Maxima gegen $\log v$ auf, so erhält man für höhere v eine Gerade mit einer Steigung $b = 2,3RT/\beta F$ (20-22) (Abb.4).

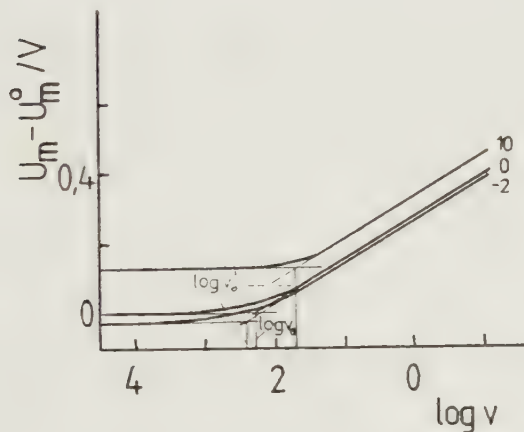


Abb.4: Verschiebung der Lage der Strommaxima als Funktion der Voltgeschwindigkeit für verschiedene Wechselwirkungsparameter g .

(β ist hier der elektrochemische Symmetriefaktor). Für diese Abhängigkeit läßt sich eine der Tafel-Gleichung (23)

$$\eta = -\beta \ln I_0 + \beta \ln I \quad (10)$$

analoge Beziehung

$$\eta = (U_m^{\text{irrev}} - U_m^{\text{rev}}) = -\beta \ln v_0 + \beta \ln v \quad (11)$$

herleiten(22). Für v_0 gilt:

$$v_0 = \beta F / k_0 RT \quad (12)$$

Setzt man β gleich 0,5, so läßt sich k_0 berechnen, da v_0 einer Auftragung wie in Abb.4 entnommen werden kann. Auf diese Weise kann k_0 ohne Kenntnis der genauen Größe der Elektrodenoberfläche ermittelt werden.

(Gl.11) läßt sich noch erweitern, wenn man laterale Wechselwirkungen mit berücksichtigt. Man erhält dann

$$\log v_0 = \log v'_0 - \log(1 + g/2(1 - \theta_m^{\text{irrev}})) + g/4,6(\theta_m^{\text{irrev}} - 0,5) - U_0/2,3b. \quad (13)$$

θ_m^{irrev} beträgt 0,63 (20). Dieser Einfluß von g ist ebenfalls in Abb.4 zu sehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf diese, meist sehr kleine Korrektur verzichtet.

Für kinetische Untersuchungen besonders wichtig ist die Möglichkeit, Vorgänge, die im Gleichgewicht bei ähnlichem Potential ablaufen, aber verschiedene Geschwindigkeitskonstanten besitzen, durch geeignete Wahl der Voltgeschwindigkeit getrennt untersuchen zu können (24). Dies ist vor allem bei Adsorptionsstudien von Bedeutung, wenn mehrere Spezies gleichzeitig auf der Oberfläche adsorbiert sind.

4. Die Chemisorption von CO an Elektroden

4.1. Allgemeines zur CO-Chemisorption an Metallen

Für elektrochemische Adsorptionsstudien eignet sich CO vor allem wegen seiner großen Stabilität und da CO_2 als das zu erwartende Oxidationsprodukt praktisch nicht adsorbiert wird (25). Nach Blyholder (26) erfolgt die Bindung von CO ans Metall über das 5σ -Orbital. Dieses ist das höchste besetzte Orbital und befindet sich als freies Elektronenpaar am Kohlenstoffatom. Von ihm werden Elektronen auf das Metall übertragen, gleichzeitig werden aber d-Elektronen des Metalls auf das niedrigste unbesetzte CO-Orbital, das $2\pi^*$ -Orbital übertragen (Abb.5).

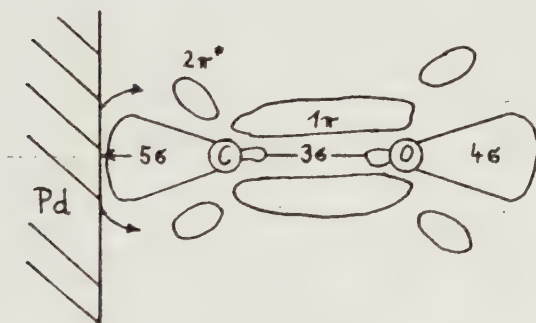


Abb.5: Schematische Darstellung des Rückbindungs-Modells bei der CO-Adsorption

Aus Messungen mit Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) ist zu sehen, daß das 5σ -Orbital dabei energetisch abgesenkt wird und sogar unter das 1π -Niveau, welches von der Chemisorption kaum beeinflusst wird, abrutschen kann (27,28). Aus Messungen der Energieverteilung von Elek-

tronen, die unter Einwirkung eines elektrischen Feldes aus der Oberfläche emittiert werden, konnte man eine Zunahme der sp-Zustände auf Kosten der metallischen d-Zustände bei der CO-Chemisorption an Ir feststellen (29). Dies kann der oben angeführten Rückbindung zugeschrieben werden. Würde die CO-Metall-Bindung nur durch Wechselwirkung des $5s$ -Orbitals mit dem s-Band bewerkstelligt werden, so wäre die Bindungsenergie nur etwa halb so groß, wie theoretische Berechnungen für das System Ni/CO zeigten (30). Experimentell läßt sich auch aus Messungen der Austrittsarbeit mit und ohne CO (31), sowie aus Infrarot-Untersuchungen auf die Beteiligung der Rückbindung vom Metall zum Adsorbat schließen (32). Bei der Rückbindung rutscht das $2\pi^*$ -Orbital unter das Fermi-Niveau, wie dies in Abb.6 schematisch angedeutet ist.

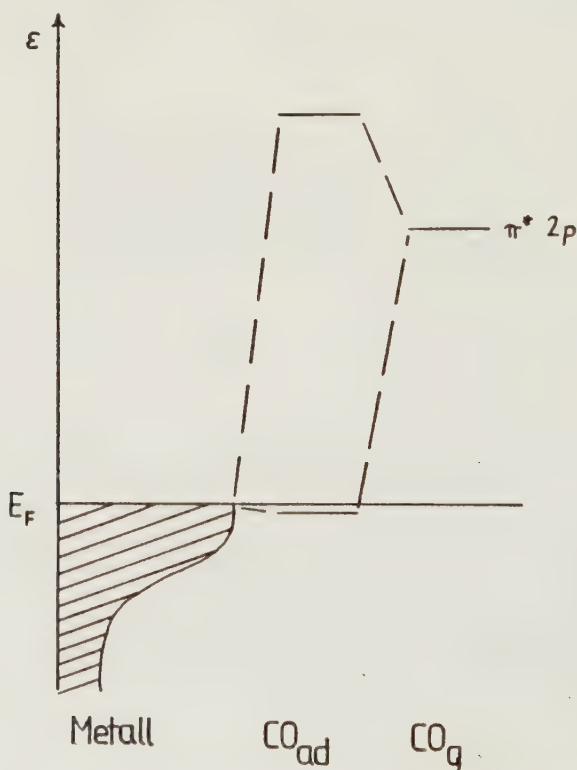


Abb.6: Absenkung des CO- $2\pi^*$ -Orbitals bei der Chemisorption (schematisch, nach (29))

Für die Stärke der Rückbindung ist die energetische Entfernung zwischen dem $2\pi^*$ -Orbital und dem d-Band maßgebend. Die Aufspaltung wird umso größer, je geringer diese ursprüngliche Entfernung ist. Dies erklärt die geringere Bindungsstärke des CO an den Ib-Metallen, da bei diesen das d-Band erheblich tiefer liegt als etwa bei den VIII-Metallen, deren d-Elektronen sich energetisch direkt unterhalb des Fermi-Niveaus befinden. Die energetische Absenkung des $2\pi^*$ -Niveaus wird aus diesem Grunde wesentlich kleiner (33).

Die Bindung des CO ans Metall erfolgt über das C-Atom, überdies weiß man, daß das CO-Molekül senkrecht auf der Metalloberfläche steht (34). Lediglich Untersuchungen an Metallatomen, die in einer Edelgasmatrix eingefroren waren, geben bisher Hinweise auf die Existenz der Isocarbonylverbindung $(\text{CO})\text{Au}(\text{CO})$, mit der Bindung eines der beiden CO-Moleküle über das Sauerstoffatom (35). Im Vergleich zum adsorbierten Sauerstoff ist die Beweglichkeit von adsorbiertem CO wesentlich höher. Dies dürfte vor allem bei den Ib-Metallen zutreffen, wo die CO-Adsorptionsenergie gering, die energetische Homogenität der Oberflächenplätze aber groß ist (36).

Bei höheren Bedeckungsgraden nimmt die Adsorptionsenergie wegen des starken Einflusses lateraler Wechselwirkungen ab. Diese Abnahme erfolgt häufig diskontinuierlich, wobei sich durch LEED-Messungen die Umwandlung in geordnete Strukturen mit zunehmend höherem Bedeckungsgrad feststellen ließ (31,32). Bei höheren CO-Bedeckungsgraden wird auch die Ausbildung einer CO-Oberflächen-Bandstruktur diskutiert (37). Aus Molekularstrahlexperimenten (38) konnte auf die Existenz eines Vorläufer-Adsorptionszustandes geschlossen werden, wobei die CO-Moleküle zunächst über der CO-Chemisorptions-schicht physisorbiert werden, bevor sie an eine freie Chemisorptionsstelle geraten. Ein solcher Mechanismus könnte auch bei der Adsorption an hydratisierten Oberflächen von

großer Bedeutung sein.

4.2. Der Einfluß des Lösungsmittels und des Potentials

4.2.1. Vorbemerkungen

Grundsätzlich unterscheidet sich die Adsorption aus der Gasphase von der Elektrosorption aus folgenden Gründen:

- Das Adsorptiv kann solvatisiert sein.
- An der Grenzfläche Elektrode/Lösungsmittel baut sich eine Dipolschicht auf, die die Oberflächeneigenschaften modifiziert.
- Adsorbierte Ionen verursachen lokale Felder, die sowohl die Metall- wie die Elektrolytseite beeinflussen.
- Die Stärke der Wechselwirkung der Elektrode mit den adsorbierten Dipolen und Ionen ist potentialabhängig.

Wegen der genannten Solvatisierung von Elektrode und Adsorptiv ist die Adsorption bei elektrochemischen Systemen stets ein Austauschprozeß an der Elektrodenoberfläche, wobei das Adsorptiv und die Elektrode teilweise de-solvatisiert werden müssen. Die meßbaren Adsorptionsenergien sind deshalb stets Differenzen zwischen den entsprechenden Größen für das Adsorbat selbst und für eine bestimmte Zahl von Solvensmolekülen, die verdrängt werden müssen.

4.2.2. Adsorption von Neutramolekülen

Die Adsorption von fast unpolaren Neutramolekülen, wie von CO, aus der Lösung sollte an sich weitgehend unabhängig vom Potential verlaufen. Da jedoch die Bindungsstärke der auszutauschenden, meist stärker polaren Solvensmoleküle, vom Potential abhängt, wird so auch die Adsorption der Neutramoleküle selbst potentialabhängig. Am Ladungsnullpunkt einer Elektrode sollte die Adsorption von Neutramolekülen am stärksten sein, da hier die Solvensmoleküle am schwächsten gebunden sind. Dies trifft im in Abb.7 gezeigten Bei-

spiel der Adsorption von Butanol an Hg annähernd zu.

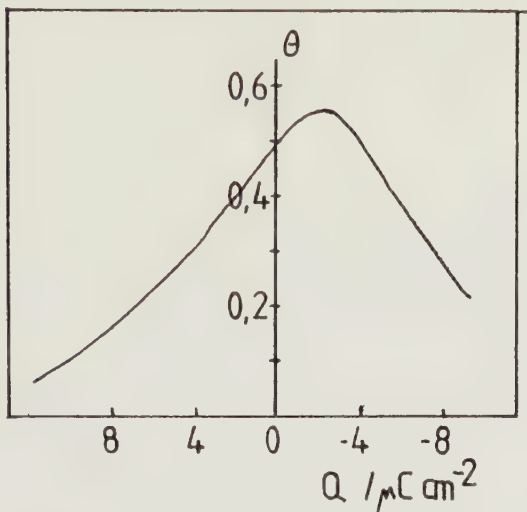
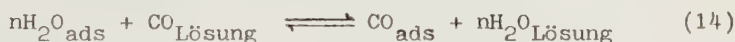


Abb.7: Adsorption von Butanol an einer Hg-Elektrode
(nach (39))

Für CO ergibt sich bei der Adsorption an hydratisierten Elektroden folgende Gleichung:



CO ist nur schwach hydratisiert und da es ein kleines Molekül ist, wird n ebenfalls klein sein. Für die freie Standardenthalpie der Elektrosorption gilt

$$\Delta G^\circ = \Delta G_{\text{CO}}^\circ - n\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ \quad (15)$$

Setzt man diesen Wert für ΔG° in die Gleichung für die elektrochemische Adsorptionsisotherme ein, so erhält man

$$\theta_{\text{CO}}/1-\theta_{\text{CO}} = c_{\text{CO}}/c_{\text{H}_2\text{O}} \exp(-\Delta G_{\text{CO}}^\circ - n\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ/RT) \quad (16)$$

Die Potentialabhängigkeit der CO-Adsorption ist durch den Term $n\Delta G_{H_2O}^0$ bedingt. Da die Dipole der H_2O -Moleküle in Abhängigkeit vom Potential mehr oder weniger stark ausgerichtet sind, erhält man für $\Delta G_{H_2O}^0$

$$\Delta G_{H_2O}^0 = \theta \Delta G_{\uparrow}^0 + \theta \Delta G_{\downarrow}^0 \quad (17)$$

$\Delta G_{H_2O}^0$ wird größer, wenn die Dipole vorwiegend in $\uparrow$ -Stellung, die hier die mit dem O-Atom zur Oberfläche gerichtete Adsorptionsstellung kennzeichnet, ausgerichtet sind. $\Delta G_{H_2O}^0$ enthält die rein chemische Adsorptionsenergie, sowie einen feldabhängigen Anteil und einen Anteil, der auf die Wechselwirkung mit benachbarten Dipolen zurückzuführen ist. Über die Größe der H_2O -Adsorption liegen nur verhältnismäßig wenige Messungen vor. An Gold wurden hier Bindungsenergien von 12-13 kcal/mol gefunden (40). Mit der Entfernung vom Ladungsnullpunkt steigt der feldabhängige Anteil, jedoch nimmt die abstoßende Wechselwirkung mit der gleichartigen Ausrichtung der Dipole stark zu, so daß $\Delta G_{H_2O}^0$ auch bei großer Entfernung vom Ladungsnullpunkt keinen allzu hohen Wert erreichen kann. CO wird wegen der Möglichkeit zur Rückbindung an den echten Übergangsmetallen sicher stärker adsorbiert und sollte dann leicht in der Lage sein, das adsorbierte Wasser zu verdrängen.

4.2.3. Adsorption von Ionen

Das Ausmaß der Adsorption von Ionen ist stark vom Elektrodenpotential abhängig. Die adsorbierte Menge nimmt mit wachsendem Abstand vom Ladungsnullpunkt stark zu, bis wieder bei höheren Bedeckungsgraden die abstoßenden lateralen Wechselwirkungen überwiegen. Bei Auftragung der differentiellen Kapazität gegen das Potential erhält man in einer bestimmten Entfernung vom Ladungsnullpunkt ein Maximum, nach dessen Überschreitung die repulsiven Kräfte überwiegen (Abb.8)

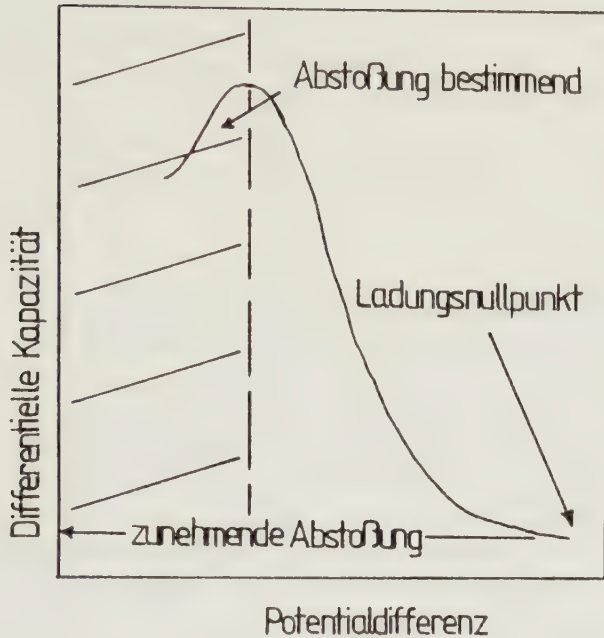


Abb.8: Differentielle Kapazität als Funktion der Potentialdifferenz vom Ladungsnullpunkt

An Hg, welches das bisher weitaus am besten elektrochemisch untersuchte Metall ist, wurde der Anteil der kontakt-adsorbierten Ionen stets kleiner 20% einer Monoschicht gemessen (41), obwohl die Hg-Elektrode über weite Bereiche polarisierbar ist.

Der Einfluß von Ionen- und Solvensadsorption sollte sich bei der CO-Chemisorption bei der Untersuchung der Potentialabhängigkeit bemerkbar machen. Aus Abb.9 läßt sich entnehmen, daß die CO-Adsorption an Pd weitgehend unabhängig vom Potential verläuft. Die Abnahme der Bedeckung bei höheren positiven Potentialen ist auf die

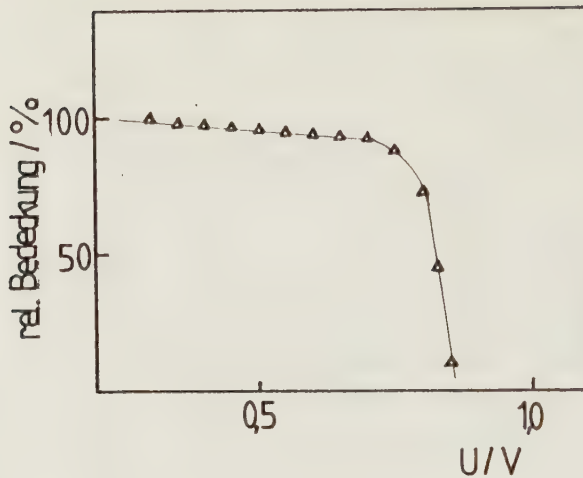


Abb.9: CO-Bedeckung von Pd-Elektroden als Funktion des Potentials (aus 1M H_2SO_4)

Reaktion mit dem in diesem Bereich gebildeten Metalloxid zurückzuführen. Bei Systemen, wo CO schwächer gebunden wird, wie etwa bei den Ib-Metallen, spielt der Elektrolyteinfluß sicher eine größere Rolle.

4.3. Die Adsorption von CO an Pd-Elektroden

Obwohl die Untersuchung der Elektrosorption von CO an Übergangsmetall-Elektroden nur durch die elektrochemische Oxidation der jeweils adsorbierten Menge erfolgen kann, seien die die reine Chemisorption betreffenden Befunde hier vorangestellt, um den Vergleich zu Gasphasenmessungen zu erleichtern. Der Verlauf der Oxidation wird in einem späteren Kapitel noch ausführlich diskutiert.

4.3.1. Bestimmung des CO-Bedeckungsgrades

Die elektrochemische Bestimmung von θ_{CO} erfolgte durch die Bestimmung des Verhältnisses der während des Hinlaufs und des Rücklaufs umgesetzten Ladungsmengen. Der

dazu untersuchte Potentialbereich bewegte sich zwischen 0,3 und 1,5V. Im Hinlauf wird etwa ab 1,0V das adsorbierte CO oxidiert und bis 1,5V eine einer Monoschicht entsprechende Oxidmenge ausgebildet (42,43). Der gesamte anodische Ladungsumsatz wird im folgenden mit Q_a bezeichnet. Im Rücklauf wird die Oxidschicht reduziert und man erhält den kathodischen Ladungsumsatz Q_r . Wenn Q_r einer Monoschicht entspricht, dann erhält man θ nach

$$\theta = Q_a - Q_r / Q_r. \quad (18)$$

Diese Art der Bestimmung hat den Vorteil, daß die exakte Größe der Elektrodenoberfläche nicht bekannt sein muß. Bei diesem Auswerteverfahren wird angenommen, daß sich der kapazitive Strom, der etwa 5% zum Gesamtumsatz beiträgt, herausmittelt. Der dadurch bedingte Fehler dürfte ungefähr 1% betragen. Um bei diesen Messungen die Nachdiffusion von CO an die Elektrodenoberfläche auszuschließen, wurde die Elektrode stets 60s in der CO-gesättigten Lösung belassen und dann mit dest. Wasser abgespült. Anschließend wurde die Menge des adsorbierten CO mittels Oxidation bestimmt. Abb.10 zeigt neun übereinanderliegende Voltammogramme der Oxidation von CO in 1M H_2SO_4 , wobei die Zeit für die CO-Adsorption von 10s bis 600s variiert wurde. Die Reproduzierbarkeit dieser Methode ist annähernd quantitativ. Dies bedeutet, daß die an der Oberfläche fest adsorbierte CO-Menge durch das Spülen mit Wasser kaum beeinflußt wird. Man erkennt auch, daß bereits nach 10s die Adsorption fast den Sättigungswert erreicht hat. Bei der geringen CO-Konzentration von etwa 10^{-4} mol/l muß daher der Haftkoeffizient groß sein. Da zum Spülen der Elektrode der Stromkreis geöffnet werden muß, unterliegt die Elektrode während dieser Zeit keiner Potentialkontrolle mehr. Dies ist offensichtlich ohne Einfluß auf θ_{CO} und überrascht auch nicht wegen der Unab-

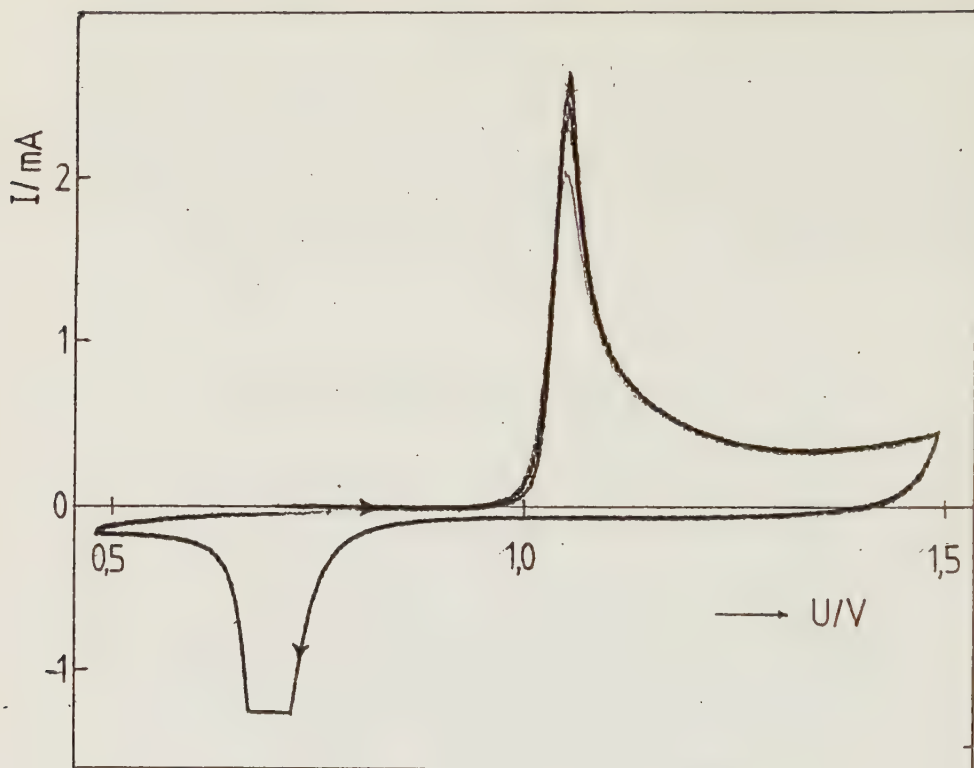


Abb.10: Reproduzierbarkeit und Zeitabhängigkeit bei der CO-Adsorption an Pd: 9 übereinanderliegende Voltammogramme nach Adsorptionszeiten von 10 bis 600s.

hängigkeit der CO-Adsorption vom Potential über weite Bereiche (vgl. Abb.9).

Da dieses Verfahren Korrosionseinflüsse nicht erfaßt, wurde θ_{CO} noch auf andere Weise bestimmt. Zu diesem Zweck wurden die Ladungsumsätze Q_a in Abhängigkeit von v bestimmt, ohne die Elektrode aus dem CO-gesättigten Elektrolyten zu nehmen (44). Bei niedrigen v wird Q_a groß sein, da durch Nachdiffusion an die Elektrode gelangtes

CO mit erfaßt wird. Außerdem wird der Korrosionsanteil wegen des leichter möglichen Abtransports der gebildeten Ionen von der Oberfläche hoch sein (Bereich A in Abb.11). Es folgt eine Region, wo Q_a unabhängig von v werden und fast nur von CO-Oxidation und Oxidbildung beeinflusst sein sollte (Bereich B). Bei noch höheren v wird das adsorbierte CO nicht vollständig wegoxidiert, so daß Q_a wieder abnimmt (C). θ_{CO} wurde nach beiden Methoden zu 0,55 bestimmt. Dieser Wert deckt sich mit den Messungen von Breiter (45) und Stonehart (46), die Bedeckungsgrade zwischen 0,2 bis 0,65 bzw. 0,55 fanden.

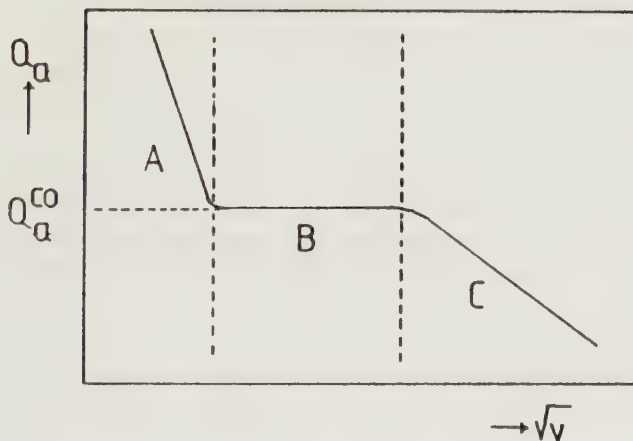


Abb.11: Schematische Darstellung des Verhaltens von Q_a in Abhängigkeit von der Voltgeschwindigkeit.

4.3.2. Vergleichbarkeit mit Gasphasenmessungen

Der Elektrolyt übt, wie schon gezeigt, keinen übermäßig starken Einfluß auf den Verlauf der CO-Oxidation an Pd-Elektroden aus. Da außerdem die Oberflächen der verwendeten polykristallinen Elektroden Gemische niederindizierter Flächen aufweisen dürften, sind die meist an niederindizierten Einkristallflächen erzielten Gasphasen-Ergebnisse auch von größter Bedeutung für die elektrochemische Adsorption.

Bevor es bei der Gasphasenadsorption zur Ausbildung geordneter Strukturen (an Pd(111) bei $\theta = 1/3$) kommt, ist das adsorbierte CO auf der Pd-Oberfläche sehr beweglich, da die energetischen Unterschiede der möglichen Adsorptionsplätze nicht sehr groß (30,33) und die Adsorptionsenergien nicht allzu hoch sind. Letztere weichen bei niedrigen θ mit 34 kcal/mol für die Pd(111), 36,5 kcal/mol für die Pd(100) und 40 kcal/mol für die Pd(110)-Fläche nur um etwa 15% voneinander ab (3). Die Strukturabhängigkeit ist ebenfalls gering, wie durch Elektronenenergieverlust-Spektren an gestuften und an glatten Oberflächen gezeigt werden konnte (47). Dies ist für die Zulässigkeit eines Vergleichs mit polykristallinem Material wichtig. Bei zunehmender Größe von θ bilden sich geordnete Strukturen aus, während die Adsorptionswärme gleichzeitig abnimmt. Abb.12 zeigt den Verlauf der Adsorptionsenergien an der energetisch sehr homogenen Pd(111)-Fläche. Die gestrichelten Linien kennzeichnen hier die vollständige Ausbildung der angegebenen geordneten Strukturen.

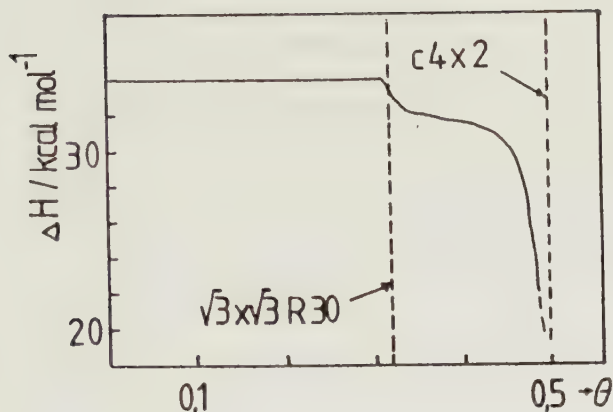


Abb.12: Verlauf der Adsorptionsenergie von CO an Pd(111) als Funktion des Bedeckungsgrades.

In Tabelle 1 sind die bei Raumtemperatur aus der Gasphase erhältlichen maximalen Bedeckungsgrade mit den zugehörigen Strukturen aufgeführt.

Fläche	θ	Struktur	Literatur
Pd(100)	0,65	c4x2R45°, komprimiert	(49-51)
Pd(110)	0,75	4x2	(31)
Pd(111)	0,5	c4x2	(31)

Tabelle 1: Bedeckungsgrade und Strukturen bei der CO-Adsorption an Pd bei Raumtemperatur.

Betrachtet man die Elektrodenoberfläche zu gleichen Teilen aus den drei niedrigst-indizierten Flächen zusammengesetzt, so wäre nach Tabelle 1 bei CO-Adsorption an

polykristallinem Pd bei Raumtemperatur ein mittlerer Bedeckungsgrad von 0,63 zu erwarten. Da die Adsorptionsenergien bei $\theta_{\text{CO}} > 0,5$ stark abnehmen (Abb.12), könnte dies bei der Elektrosorption wegen der dann stärker spürbaren Konkurrenz des Elektrolyten um Adsorptionsplätze den maximal erreichbaren CO-Bedeckungsgrad auf die gefundenen 0,55 begrenzen.

Die bei einem Bedeckungsgrad von 0,5 in der Gasphase auftretenden Strukturen sind für die drei niedrigst-indizierten Flächen in Abb.13 wiedergegeben:

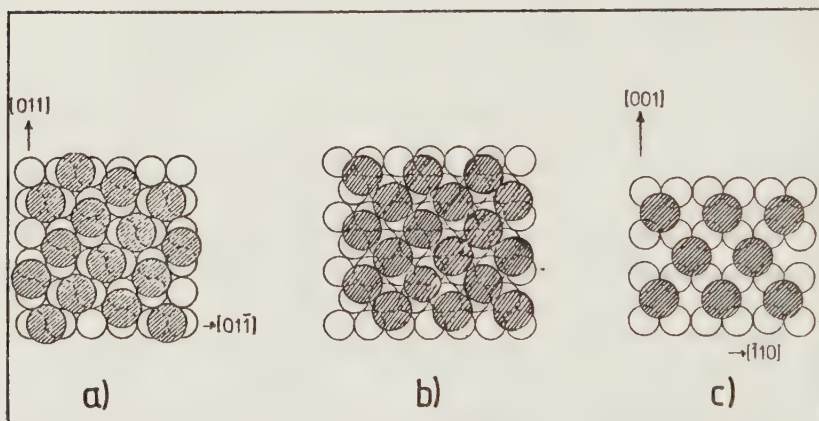


Abb.13: Adsorptionsstrukturen von CO auf Pd-Einkristallflächen bei $\theta = 0,5$.

- a) $4 \times 2 / R 45^\circ$ auf Pd(100) nach (49)
- b) $c 4 \times 2$ auf Pd(111) nach (73)
- c) $c 2 \times 2$ auf Pd(110) nach (31)

An Pd(100) werden hier nur die bridge-Positionen besetzt. Die Besetzung energetisch durchwegs äquivalenter Positionen wird auch aus IR-Messungen bestätigt (32).

An Pd(110) findet man dagegen bei $\theta = 0,5$ nur vierfach koordiniertes CO. Bei der CO-Adsorption an Pd(111) bildet sich bei $\theta = 0,5$ eine Struktur aus, die nur an bridge-Positionen gebundenes CO aufweist. Jedoch kann dieses leicht seinen Platz verlassen, da zwischen den verschiedenen koordinierten Stellen keine großen energetischen Unterschiede bestehen (30,33). IR-Untersuchungen lassen bei $\theta = 0,5$ auf gleichzeitig vorhandenes bridged- und linear gebundenes CO schließen (32). Wegen einer möglichen Anomalie in der Stärke der Rückbindung ist es jedoch zweifelhaft, ob hier die normale Zuordnung der C-O-Streckfrequenz mit dem Adsorptionstyp getroffen werden kann.

4.3.3. Das Auftreten von CO-Isomeren an Pd-Elektroden

Erste Hinweise für die Existenz von unterschiedlichen Adsorptionsformen des CO an polykristallinen Pd-Elektroden finden sich bei Stonehart (46). Dieser konnte mit rotierenden Scheibenelektroden in 1M HClO_4 bei mittleren Voltgeschwindigkeiten zwei nur wenig aufgelöste Maxima nachweisen und ordnete diese einer linear und einer verbrückt gebundenen Form zu.

Kurve b in Abb.14 gibt den Verlauf der stationären Oxidation von CO an Pd in Abhängigkeit vom Potential wieder. Die Aufspaltung in zwei Maxima ist hier bereits deutlich zu sehen. Allerdings sagt diese Kurve über den Verlauf der Chemisorption von CO noch wenig aus. Aufschlußreicher ist Kurve a, wo die Elektrode nach erfolgter Adsorption vor der Oxidation in CO-freier H_2SO_4 mit dest. Wasser gespült wurde. Jetzt ist die Auftrennung in zwei Maxima weitaus deutlicher. Die Oxidation beginnt nun bei weit weniger positivem Potential. Da wahrscheinlich et-

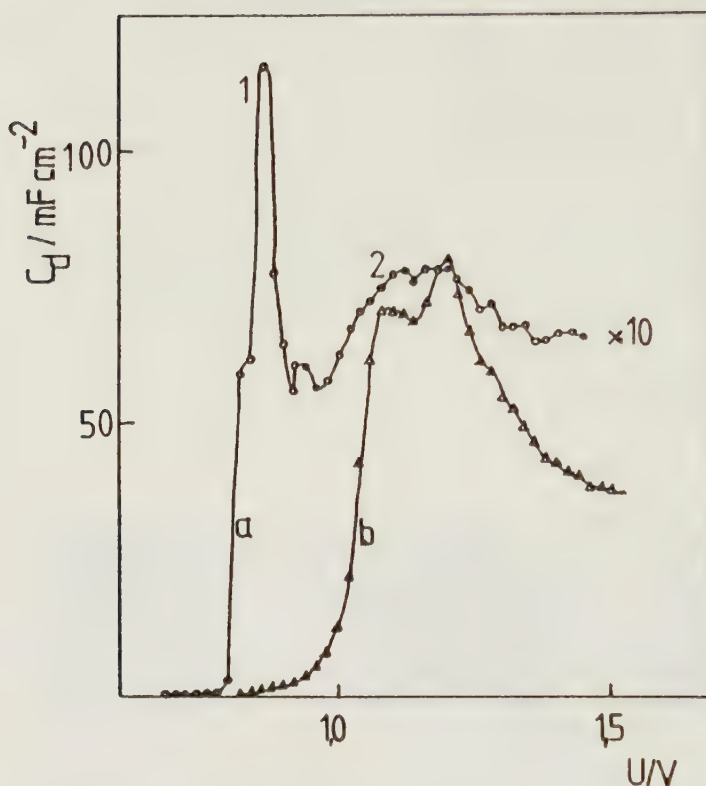


Abb.14: Differentielle Kapazität der Oxidation von CO-
an Pd-Elektroden als Funktion des Potentials
a) nach Spülen der CO-bedeckten Elektrode mit
dest.Wasser
b) stationäre Oxidation in CO-gesättigter
1M H_2SO_4

was lockerer gebundenes CO durch das Spülen entfernt wird, wäre eigentlich eine Verschiebung ins Positive zu erwarten. Da jedoch bei einer offeneren Struktur die Ad-

sorption der zur Oxidation benötigten Wassermolekeln erleichtert ist, wirkt sich dies in einer Verschiebung zu negativerem Potential aus, die den ersten Effekt mehr als kompensiert. Das Verhältnis der Höhe der beiden Maxima hängt stark von den Versuchsbedingungen ab. In Abb. 15 ist die Abhängigkeit der Verschiebung der Potentiale der CO-Oxidationsmaxima von der Voltgeschwindigkeit zu sehen.

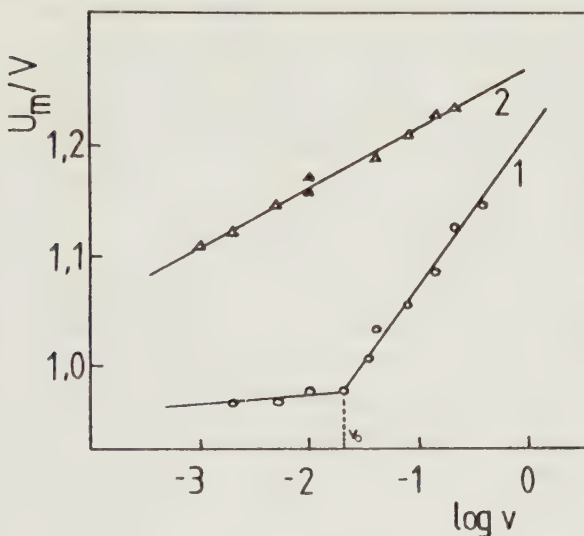


Abb.15: Verschiebung der Maxima der Kurve a in Abb.14 als Funktion von $\log v$.

Die kritische Voltgeschwindigkeit v_0 , oberhalb derer sich die Reaktion nicht mehr im Gleichgewicht befindet, liegt bei der schwächer gebundenen Spezies bei 20mV/s, während das Peak-Potential der stärker gebundenen Spezies auch bei den kleinsten gewählten Voltgeschwindigkeiten von v abhängt. Die zuerst oxidierte Form besitzt folglich eine

weitaus höhere Geschwindigkeitskonstante.

Wie die Gasphasenmessungen zeigen, findet man an Pd(110), wo das CO bis zu $\theta = 0,5$ vierfach koordiniert adsorbiert wird, eine um über 4 kcal/mol größere Adsorptionsenergie als auf den anderen Flächen. Es wäre sicher verfrüht, hieraus den allgemeinen Schluß ziehen zu wollen, daß höher koordinierte Formen stärker als Formen mit niedriger Koordination gebunden sind. Der zu erwartende Unterschied der Bindungsenergien sollte dann aber beim Übergang von Einfach- zu Zweifach-Koordination größer sein als in allen anderen Fällen, so daß die beobachtete Aufspaltung am ehesten durch ein Maximum des linear gebundenen CO und eine breite, nicht aufgelöste Schulter der höher koordinierten Isomeren erklärt werden kann.

4.4. Die Chemisorption von CO an Gold

Bei Gold und den anderen Ib-Metallen ist das d-Band im Vergleich zu den anderen Übergangsmetallen um etwa 2 eV abgesenkt. Der Energiegewinn bei der CO-Chemisorption ist deshalb nach dem im allgemeinen Kapitel über die CO-Chemisorption Gesagten erheblich kleiner. Von verschiedenen Autoren werden dafür Werte zwischen 9 und 15 kcal/mol angegeben (52-55). Wegen dieser geringen Bindungsstärke findet man kaum verlässliche Werte über die Größe des Bedeckungsgrades. Mc Elhiney u.a. (55) errechnen bei 90 K aus volumetrischen Messungen durch Vergleich des Platzbedarfs von adsorbiertem Xe $\theta_{CO} = 0,28$, während Surplice und Brearley Werte von $\theta_{CO} \ll 0,1$ angeben (54). Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Adsorption von CO an Cu finden McElhiney und Pritchard (55) bei LEED-Messungen an Au(100) auch bei tiefen Temperaturen keine geordneten Strukturen. IR-Transmissionsstudien lassen auch bei tiefen Temperaturen nur eine einzige Adsorptionsbande erkennen (bei 2110 cm^{-1}) (56,57), was auf

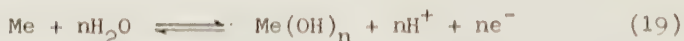
nur eine Adsorptionsform schließen läßt. Für Gold kann nach Ozins Ergebnissen (35) noch nicht einmal mit Sicherheit angegeben werden, über welches Atom CO an die Oberfläche gebunden ist. Das Oberflächenpotential der adsorbierten Phase ist auf Gold anders als bei allen anderen Übergangsmetallen positiv, was die Sonderstellung des Goldes auch innerhalb der Reihe der Edelmetalle unterstreicht (58).

Wegen der geringen Bindungsstärke von CO an Goldelektroden ist eine weit stärkere Konkurrenz durch adsorbiertes Wasser und durch adsorbierte Anionen zu erwarten als etwa beim Palladium. Schwabe (40) findet für die H_2O -Adsorption an Gold Werte von 12-13 kcal/mol, was in der Größenordnung der Stärke der CO-Chemisorptionsbindung liegt. Die Oxidation von CO an Gold ist anfangs eindeutig diffusionskontrolliert (59-61). Deshalb kann der Oxidation keine oder nur eine sehr schwache Adsorption des CO vorausgehen. Allerdings vergiftet das Oxidationsprodukt die Elektrodenoberfläche ziemlich schnell, so daß die Diffusionskontrolle nur für relativ kurze Zeiten gilt. Hinsichtlich der Giftwirkung des CO auf die Wasserstoff-Elektrodenreaktion finden Goßner und Pölzl (62) die Reihenfolge $Ag \gg Au \approx Cu$, während bei der CO-Chemisorption eher $Cu > Au > Ag$ gilt (4). Der Grund für diese unterschiedlichen Befunde ist bis heute noch nicht geklärt.

5. Die anodische Oxidation von Metalloberflächen

5.1. Allgemeines

Für die elektrochemische Oxidation von CO muß am katalysierenden Metall eine Oxidspezies gebildet werden. Diese läßt sich durch Reaktion des Metalls mit dem Wasser gemäß



erzeugen. Parallel zu Gl.19 verläuft die Korrosion des Metalls nach



Ist $\text{Me}(\text{OH})_n$ gut löslich, so löst sich das Metall fortgesetzt auf, während eine unlösliche Oxidspezies die weitere Auflösung hemmt. Die Bedeckung mit Oxid kann im zuletzt genannten und hier allein interessierenden Fall entweder über einen Keimbildungs- und Wachstums-Mechanismus erfolgen, oder aber mit steigendem Elektrodenpotential kontinuierlich zunehmen, bis die Oberfläche vollständig bedeckt ist. Diese Mechanismen lassen sich an ihrem Strom-Zeit-Verhalten unterscheiden, da das Wachstum nach Überschreiten der Keimbildungsüberspannung ohne zusätzliche Überspannung bis zur Ausbildung der Monoschicht abläuft, während für den zweiten Mechanismus das Potential noch erheblich gesteigert werden muß.

Noch lange, bevor sich allerdings die Monoschicht vollständig ausgebildet hat, können abstoßende Kräfte in der Adsorptionsschicht so stark werden, daß ein Platzwechsel zwischen der Oxidspezies und den Metallatomen thermodynamisch begünstigt wird. Es kommt dann zunächst zur Ausbildung einer 'Oberflächenverbindung', bei der

sich Metallatome innerhalb der Chemisorptionsschicht befinden. Im Voltammogramm ist die erhöhte Stabilität dieser Schicht durch eine Verschiebung des Reduktionspotentials ins Kathodische zu erkennen. Das weitere Wachstum der Oxidschicht hängt dann größtenteils von mechanischen Eigenschaften des gebildeten Films, sowie von seiner ionischen und elektronischen Leitfähigkeit ab.

5.2. Die anodische Oxidation von Pd

5.2.1. Einführung

Über das elektrochemische Verhalten von Pd liefert ein einfaches Voltammogramm bereits wichtige Aufschlüsse. In Abb.16 wurde ein ausreichend positives Anfangspotential gewählt, um Störungen durch absorbierten Wasserstoff zu vermeiden.

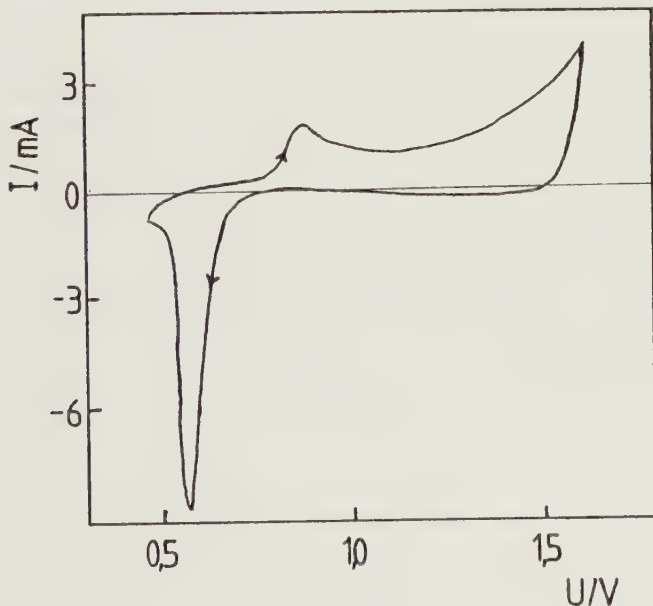
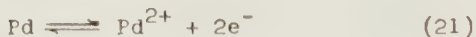


Abb.16: Voltammogramm der Oxidation einer Pd-Elektrode in 1M H_2SO_4 .

Der Strom steigt im Hinlauf wegen der beginnenden Oxidation des Metalls bei 0,8V. Dann fällt er wieder ab und bleibt fast konstant, bis er bei 1,3V wegen der einsetzenden O_2 -Entwicklung wieder ansteigt. Die anderen Edelmetalle verhalten sich, wie schon erwähnt, ähnlich. Im positiven Potentialbereich bilden sie passivierende Oxide, die die weitere Metallauflösung hemmen, sobald das reversible Potential des jeweiligen Me/Me^{n+} -Paares überschritten ist. Metalle, die keine Passivoxide auszubilden vermögen sind (zumindest im wäßrigen Medium) für Untersuchungen im Anodischen ungeeignet, da bei ihnen der Potentialbereich zwischen H_2 -Entwicklung und Metallauflösung zu eng wird.

Der anodische Stromanstieg bei 0,8V läßt sich auf die Bildung von Pd^{2+} -Ionen gemäß



zurückführen. Bei noch positiverem Potential wird die Auflösungsgeschwindigkeit erhöht, bis das Löslichkeitsprodukt der gebildeten Pd-Spezies überschritten wird und sich eine Oxid- oder Hydroxid-Schicht auf der Oberfläche bildet. Dieser Mechanismus wird durch neuere Untersuchungen der Korrosionsgeschwindigkeit des Pd im Säuren gestützt (63,64). Die Autoren fanden eine Abnahme des Stroms, wenn das Potential weiter ins Positive gelegt wurde. Daher muß die Bruttoreaktion



bereits die Auflösung nach Gl.21 beinhaltet. Es sei hier nur erwähnt, daß sich PdO im Säuren sehr langsam löst (65). Allerdings lassen sich Volumeneigenschaften nicht immer mit Oberflächeneigenschaften vergleichen.

Diese Auflösung von PdO bestimmt den rein chemischen Anteil der Korrosion nach



Bei positiverem Potential wird der Oxidfilm dichter. PdO ist ein Halbleiter, mit einer Bandlücke von 1,5 eV (66). Die erhöhte Feldstärke innerhalb des Films kann daher zur Bildung von Pd^{4+} -Ionen Anlaß geben, wie dies von Kim u.a. (67) in einer ESCA-Studie der elektrochemisch gebildeten Pd-Oxide beobachtet wurde. Die Autoren fanden bereits weit unterhalb des elektrochemischen Gleichgewichtspotentials von 1,47 V eine merkliche Bildung von Pd^{4+} -Ionen. Bei höherem Potential nimmt die Bildung von PdO_2 gemäß



anteilmäßig stark zu.

Da die Ionenradien von Pd^{2+} und Pd^{4+} ziemlich verschieden sind (0,80Å und 0,65Å, (68)), kann man die Ausbildung eines homogenen Films nicht erwarten, wenn beide Ionensorten gleichzeitig in größerem Maße vorhanden sind. Darüber wird die Diffusion der kleineren Pd^{4+} durch den Film erleichtert sein, was zu einer verstärkten Pd-Auflösung führt. Die starke Zunahme der Oberflächenrauigkeit spricht für diese Feststellungen.

5.2.2. Ergebnisse

Der während des Potentialanstiegs meßbare Ladungsumsatz ist durch Oxidbildung und Korrosion bedingt, wobei das jeweilige Verhältnis dieser Anteile durch die gewählten experimentellen Bedingungen bestimmt wird. In Abb.17 ist die Abhängigkeit des anodischen Ladungsumsatzes Q_a von der Voltgeschwindigkeit und vom anodischen Umkehrpotential wiedergegeben.

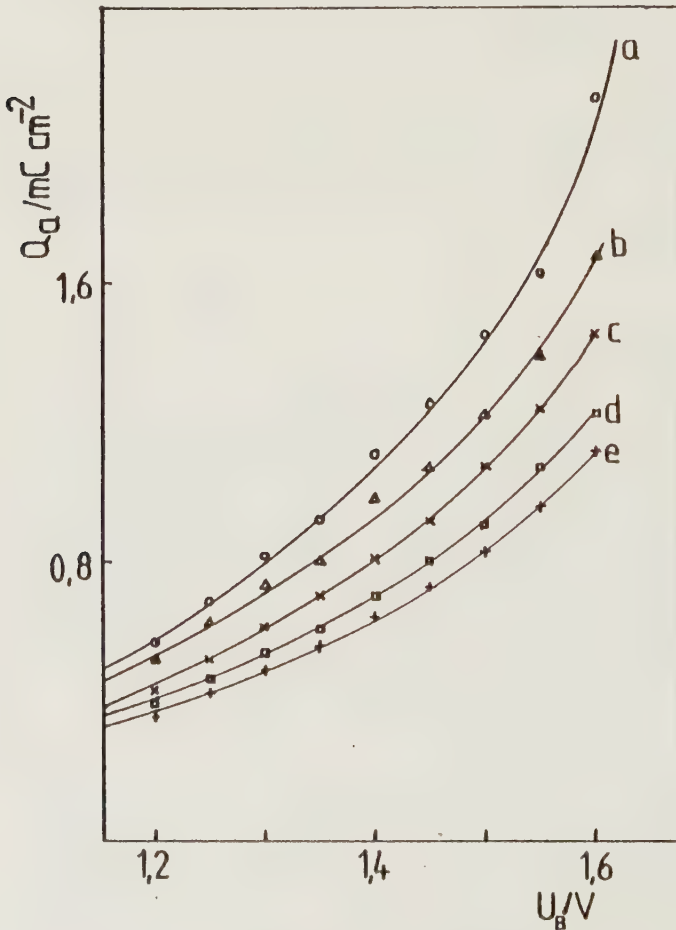
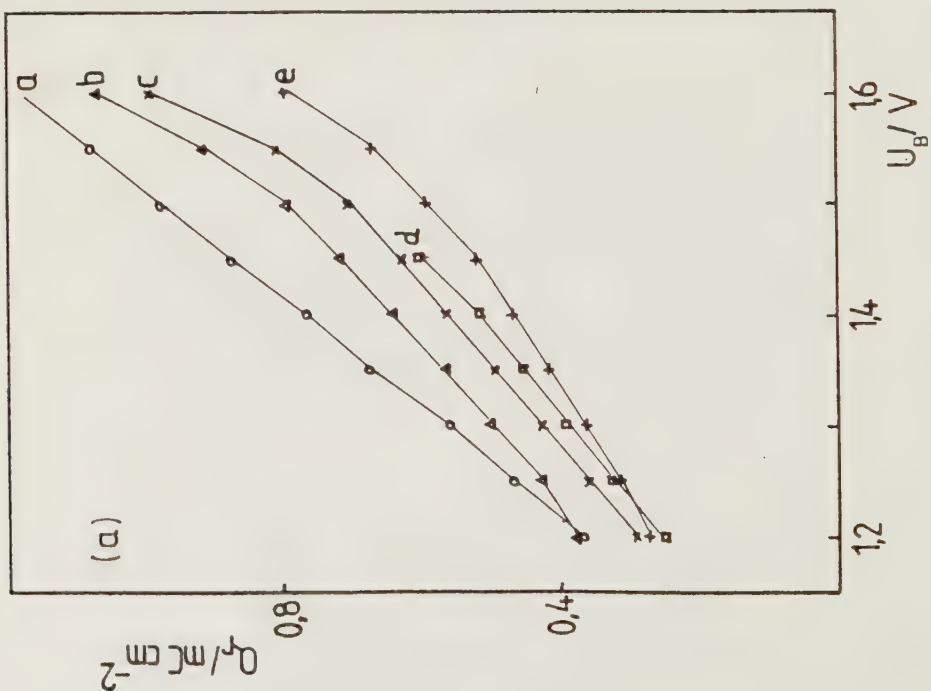
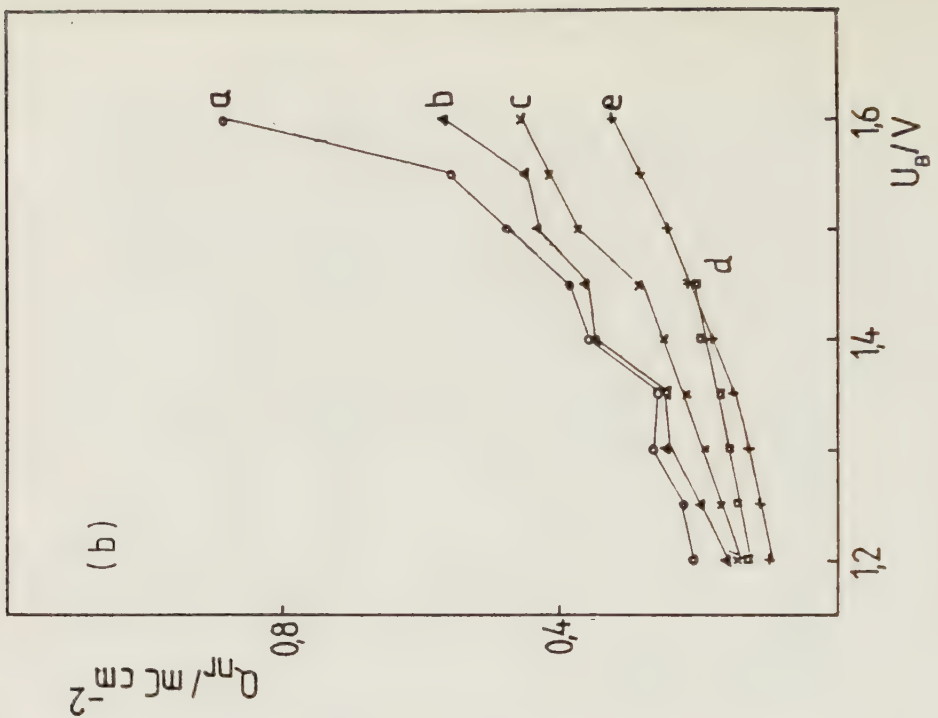


Abb.17: Q_a als Funktion der Voltgeschwindigkeit und des anodischen Umkehrpotentials U_B
a) $v=20 \text{ mV/s}$ b) $v=40 \text{ mV/s}$ c) $v=80 \text{ mV/s}$ d) $v=200 \text{ mV/s}$
e) $v=400 \text{ mV/s}$

Wenn U_B positiver wird, wächst auch Q_a an. Bei niedrigen v ist die Abhängigkeit des anodischen Ladungsumsatzes von U_B ausgeprägter, teilweise weil diffusionskontrollierte Vorgänge wie Korrosion und Sauerstoffaufnahme durch das Metall eine größere Rolle spielen und teilweise, weil die O_2 -Entwicklung sich bereits bei niedrigerem Potential stärker bemerkbar macht.

Der anodische Ladungsumsatz läßt sich in einen Teil Q_r , der dem Umsatz entspricht, der sich während des Rücklaufs wieder reduzieren läßt und einen Teil Q_{nr} , der unter diesen Bedingungen der Bestimmung verlorenggeht, aufteilen (Abb.18). Die Potentiale der Vorzeichenwechsel am Integrator wurden hierbei als Integrationsgrenzen benutzt. Q_a wurde direkt am positiven Umkehrpotential erhalten, während am kathodischen Umkehrpotential Q_{nr} abgelesen werden konnte. Q_r erhält man aus $(Q_a - Q_{nr})$ und ergibt, nach der Korrektur für die Aufladung der Doppelschicht, die der Oxidreduktion zugeordnete Ladungsmenge. Aus Abb.18a geht hervor, daß die Oxidbedeckung der Pd-Elektrode innerhalb des gewählten Potentialbereichs nahezu linear ansteigt. Bei noch positiverem U_B erreicht Q_r ein Plateau, wie dies auch schon von Rand und Woods berichtet wurde (42,43). In Abb.18b ist die Zunahme von Q_{nr} mit U_B zu sehen. Bei $v=0,2$ V/s wurde manchmal ein plötzlicher Anstieg von Q_{nr} beobachtet, wenn U_B mehr als 1,5V betrug und die Elektrode länger zyklisch belastet wurde. Da dieses Verhalten jedoch nicht immer reproduziert werden konnte, sind die Werte in Kurve d nur bis 1,45V aufgeführt.

Abb.18: a) reduzierbarer Anteil Q_r und
 b) nicht reduzierbarer Anteil Q_{nr} von Abb.17
 a) $v=20\text{mV/s}$ b) $v=40\text{mV/s}$ c) $v=80\text{mV/s}$ d) $v=200\text{mV/s}$
 e) $v=400\text{mV/s}$



Der Zusammenhang zwischen Q_r und v ist in Abb.19 zu sehen:

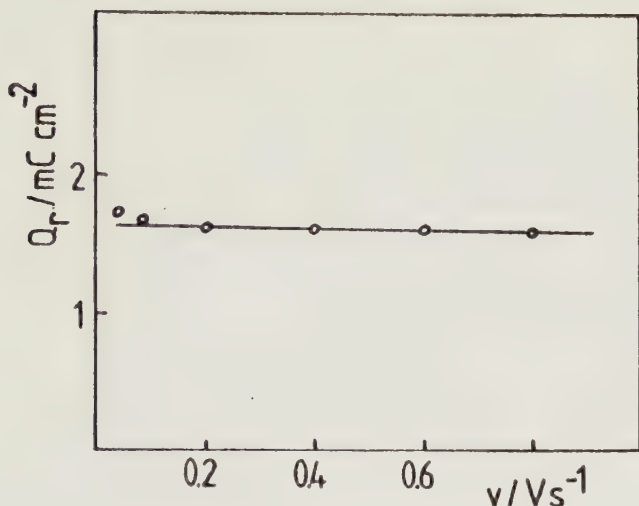


Abb.19: Q_r als Funktion der Voltgeschwindigkeit
($U_B = 1,45V$ für 30s)

Hier wurde U_B für 30s bei 1,45V festgehalten. Bei diesem Potential entspricht die reduzierbare Oxidmenge dem Umsatz einer Monoschicht. Q_r ist weitgehend unabhängig von v ; bei kleinen v ist die auftretende Abweichung auf die Reduktion von Sauerstoff und Pd^{2+} -Ionen zurückzuführen, die während des anodischen Hinlaufs gebildet wurden.

5.2.3. Literaturzusammenfassung von Gasphasenmessungen

Die Wechselwirkungen von Sauerstoff mit der Pd-Oberfläche wurden in den letzten Jahren mehrfach in der Gasphase untersucht (69-73). Die auch für elektrochemische Messungen wichtigen Ergebnisse seien im folgenden kurz zusammengefaßt:

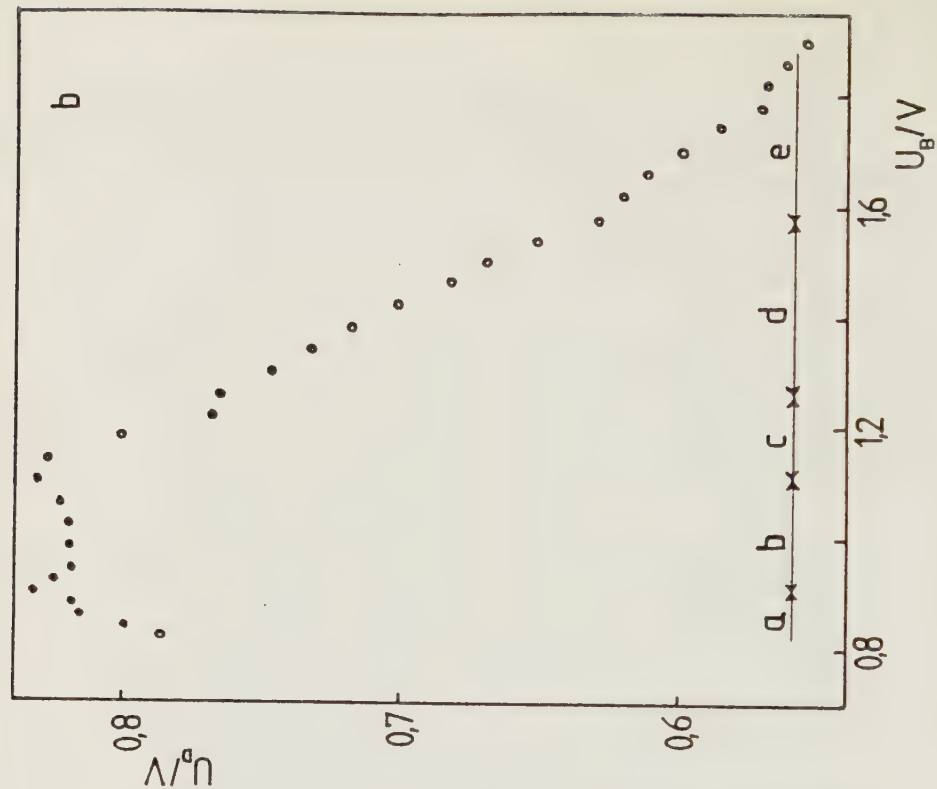
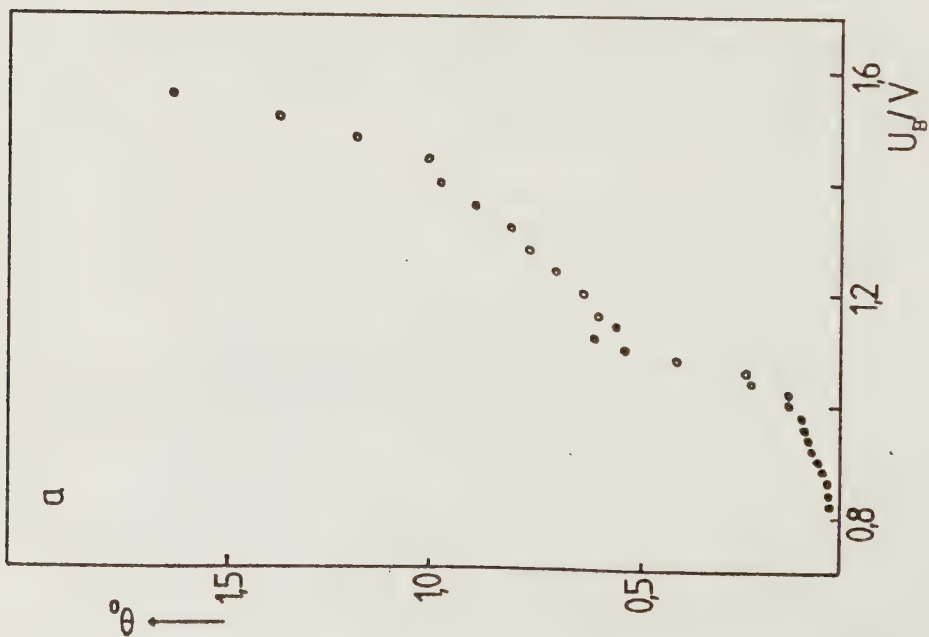
- Sauerstoff wird an reinem Pd schnell, mit einem anfänglichen Haftkoeffizienten zwischen 0,3 und 0,8 (69,70) adsorbiert.
- Sauerstoff wird von Pd auch absorbiert. Bei nicht vorbehandeltem Metall ist die wieder desorbierbare Menge an Sauerstoff weit geringer, als bei Pd, welches bereits vorher einer O_2 -Atmosphäre ausgesetzt war (69,70,73-76). Auch nach Absputtern der obersten Atomlagen, wenn das LEED-Beugungsbild bereits eine reine Pd-Oberfläche anzeigte, konnte aus UPS-Messungen noch auf inkorporierten Sauerstoff geschlossen werden (69). Durch die O-Absorption wird die Oberfläche stark aufgeraut (vgl. Abb. 4 in Lit. 76).
- Sauerstoff wird bis zu $\theta = 0,25$ ohne Aktivierung adsorbiert und bildet reguläre Adsorptionsstrukturen. An Pd(111) findet man bis $\theta = 0,25$ eine geordnete $p2 \times 2$ -Struktur (69). Bei stärkerer Sauerstoff-Einwirkung erfolgt eine kontinuierliche Umwandlung in eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3}/R30^\circ$ -Struktur (bis zu $\theta = 0,33$). Während der Umwandlung findet man sowohl die 2×2 wie auch die $\sqrt{3}$ -Struktur auf der Oberfläche.
- Bei höheren O_2 -Drücken wird eine Oberflächenoxid-Phase gebildet. In diesem Zusammenhang ist die Untersuchung von Conrad u.a. (69) für den Vergleich mit einem elektrochemischen System von größter Bedeutung. Die Autoren erzeugten durch Zersetzung von NO einen hohen effektiven Sauerstoffdruck auf der Oberfläche, was den Verhältnissen bei der elektrochemischen Oxidation des Wassers entspricht. Auf diese Weise konnten sie eine epitaktische PdO(100)-Schicht auf der Pd(111)-Oberfläche erzeugen. Dieses Pd-Oxid ist halbleitend und auch bei hohen Temperaturen stabil. Bei sehr hohen Temperaturen wird eine sehr stabile PdO-Verbindung

bereits bei niedrigen O_2 -Drücken gebildet. Diese Spezies reagiert nicht mit CO und H_2 und konnte nur durch Beschuß mit Argon-Ionen wieder entfernt werden.

5.2.4. Elektrochemische Ergebnisse

Die dem O_2 -Druck entsprechende Größe ist im elektrochemischen System das Potential, da bei einem bestimmten Potential eine bestimmte Menge an O-Spezies durch die Oxidation des Wassers erzeugt wird. Ein Maß für die Stabilität der gebildeten O-Spezies ist bei Gasphasenmessungen die zur Desorption notwendige Temperatur; bei elektrochemischen Untersuchungen dagegen das entsprechende Potential. Aus der Auftragung der Verschiebung des Peak-Potentials der Oxid-Reduktion gegen das positive Umkehrpotential U_B können daher Schlüsse über die Stabilität der bei diesem U_B gebildeten Oxidspezies auf der Oberfläche gezogen werden (Abb.20b). Die Potentialverschiebung hängt mit U_B nicht in einfacher Weise zusammen. Es sind wenigstens fünf Bereiche erkennbar, von denen jeder für ein **verschiedenartiges** Verhalten des adsorbierten Sauerstoffs charakteristisch ist. Zusätzliche Information liefert die Auftragung des zugehörigen Bedeckungsgrades (Abb.20a).

- Abb.20: a) Sauerstoffbedeckung als Funktion von U_B
($v=20\text{mV/s}$, Halten des Potentials bei U_B für 30s)
b) O-Desorptionspotential U_D als Funktion von U_B)
Weitere Erklärungen im Text.



Nach Lit.⁴³ läßt sich ein Plateau in der Auftragung der gebildeten Oxidmenge gegen U_B der Ausbildung einer Monoschicht von Sauerstoff auf der Pd-Oberfläche zuordnen. Obwohl das Plateau nicht so deutlich wie bei Lit.⁴² ausgeprägt ist, läßt sich in Abb.20a bei etwa 1,45V eine Stufe erkennen. Wenn bei diesem Potential $\theta=1$ gesetzt wird, so erhält man unterschiedliche Steigungen bei $\theta=0,1$ und $\theta=0,6$. Dies soll nun zusammen mit den aufgeführten Gasphasen-Ergebnissen zur Interpretation der fünf verschiedenen Stabilitätsbereiche der Abb.20b herangezogen werden.

Bereich a)

Bei Erhöhung von U_B von 0,8V auf 0,9V wird U_D ins Positive, also entsprechend einer erleichterten Reduktion der O-Spezies, verschoben. Dies kann nur durch das Auftreten der bevorzugten Adsorption der O-Spezies an energetisch begünstigte Plätze (Versetzungen, Stufen, Kinke) erklärt werden. Nachdem diese Plätze aufgebraucht sind, wird die zur Reduktion benötigte Überspannung kleiner, da die weitere Adsorption mit geringerer Bindungsstärke erfolgt. In diesem Bereich nimmt die umgesetzte Ladung stark mit der Zyklenzahl ab. Dies kann auf einer Glättung der Oberfläche, entsprechend dem Vorgang beim Elektropolieren beruhen, möglicherweise wird aber auch inkorporierter Sauerstoff nicht mehr vollständig reduziert.

Bereich b)

Dieser Bereich erstreckt sich bis etwa 1,05V. θ beträgt bei diesem Potential etwa 0,25 (Abb.20a). An Pd(111) ist bei diesem Bedeckungsgrad die 2x2-Struktur vollständig ausgebildet. Dieser Vergleich kann hier aber nur mit

Vorbehalt gezogen werden, da in der Gasphase und im elektrochemischen System unterschiedliche Reaktionen ablaufen und da die elektrochemischen Messungen an polykristallinem Material durchgeführt wurden. Zwischen 0,8V und 1,2V wird das gebildete Oxid unabhängig von U_B reduziert. Dies zeigt eine hohe Geschwindigkeit der Oxidreduktion in diesem Bereich an. Bagotzky und Tarasevich (77) führten kürzlich das Auftreten der O-Maxima bei niedrigem anodischem Potential auf die Entladung von OH^- -Ionen zurück, wodurch eine weniger stark gebundene MOH-Spezies erzeugt werden sollte. Das Oxidverhalten in diesem Bereich legt auch hier eine solche Erklärung nahe.

Bereich c)

Jetzt steigt die O-Bedeckung, bis $\theta = 0,6$ erreicht ist, wenn U_B nur um 100mV erhöht wird. Für die Reduktion dieses Oxids ist eine erhebliche Überspannung notwendig. Die Oxidation einer OH-Spezies nach



oder ein Dismutationsprozeß gemäß



der ebenfalls zu einer MO-Spezies führt, könnten den plötzlichen Anstieg von θ im elektrochemischen System vernünftig erklären. Die freiwerdenden Plätze können nun von weiteren O-Atomen besetzt werden. Überdies wird die MO-Spezies stärker als eine MOH-Spezies gebunden sein, was sich im Verlauf der U_D - U_B -Abhängigkeit zeigt. Eine solche kompakte Schicht von O-Atomen würde sicher bei negativerem Poten-

tial als eine aufgelockerte Struktur reduziert, da für die Reaktionen



oder



jeweils Solvensmoleküle benötigt werden. Diese Reaktionen laufen sicherlich leichter ab, wenn Wassermoleküle an zu O-Atomen benachbarten Plätzen adsorbiert werden können. Dies ist bei einer offeneren Struktur eher möglich.

In diesem Bereich zeigen sich die Grenzen des Vergleichs mit dem Gasphasenverhalten am deutlichsten. Während in der Gasphase die Bindungsenergie bei steigendem θ abnimmt, muß hier für die Desorption eine höhere Energie als bei niedrigem θ aufgewendet werden, da die Art der Bindungen, sowie der Mechanismus bei der Desorption verschieden sind.

Bereich d)

Die Bedeckung mit Sauerstoff nimmt jetzt linear zu, bis $\theta = 1$ erreicht ist. Die Verschiebung von U_D zu negativem Potential erfolgt ebenfalls fast linear. Das Potential, bei dem $\theta = 1$ erreicht ist hängt von der Zeit ab, die die Elektrode bei U_B belassen wird. Auch die Vorbehandlung der Elektrode spielt hier eine Rolle. Belastet man die Elektrode mehrere Male zyklisch bis in die Region der vollständigen Ausbildung der Monoschicht, so wird die Elektrode passiviert. Die mit jedem Zyklus umgesetzte Ladung verringert sich stetig, bis man schließ-

lich zu dem in Abb.21 gezeigten Verlauf kommt.

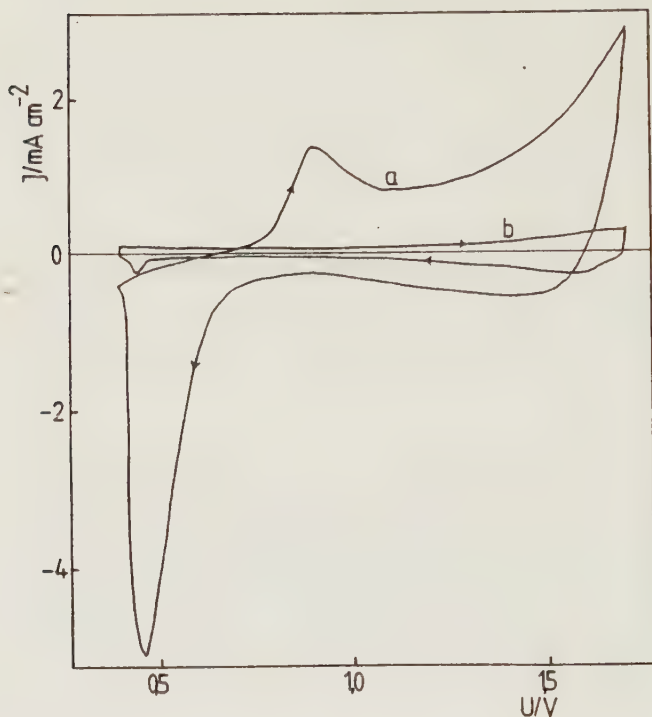


Abb.21: Voltammogramme einer Pd-Elektrode (1M H_2SO_4)
 a) vor der Passivierung
 b) nach Passivierung

Das Reduktionspotential solch einer passivierten Elektrode ist weiter ins Negative verschoben. Die Voltgeschwindigkeit hat einen großen Einfluß auf die Zeit, nach der Passivierung erreicht wird. Bei etwa 0,2 V/s verläuft dieser Vorgang offenbar am schnellsten.

Wie bereits erwähnt, wurde auch bei Gasphasenmessungen über eine nicht-reaktive O-Spezies berichtet. Möglicher-

weise führt hier die Anwendung eines sich periodisch ändernden Potentials zum gleichen Ergebnis, wie die Anwendung hoher Temperaturen in der Gasphase.

Bereich e)

Bei weiterer Verschiebung von U_B ins Positive beginnt eine starke Oxidation des Pd. Die O-Bedeckung steigt nunmehr schnell an. Diese massive Oxidation führt zu einer flachen Schulter im kathodischen Rücklauf des Voltammogramms der Abb.21a. Diese ist bereits zu finden, bevor $\theta=1$ erreicht ist und läßt sich auf Platzwechselvorgänge zwischen Pd- und O-Atomen zurückführen. Beim ähnlichen System O/Ir(110) wurde dafür eine Aktivierungsenergie von 45 kcal/mol gefunden (78). Der Beginn des Auftretens solcher Platzwechselvorgänge liegt wahrscheinlich schon im Bereich c, wo die O-Bedeckung so stark zunimmt, daß die repulsiven Wechselwirkungen bereits großen Einfluß besitzen dürften. Die Stabilität des im Bereich e gebildeten Oxids nimmt nun nicht mehr so stark mit U_B zu, wie aus der langsameren negativen Potentialverschiebung in Abb.20b ersichtlich ist. Die Oxidation zu PdO_2 dürfte hier bereits stark zum Gesamtumsatz beitragen. Dieses Verhalten hat in der Gasphase keine Parallele, da dort die Anwendung von enormen Drücken notwendig wäre.

5.2.5. Chemische Stabilität der Pd-Oxide im Elektrolyten

Für diese Untersuchung wurde das Potential bis zum jeweiligen U_B linear erhöht und im Rücklauf im Passivbereich für verschiedene Zeiten konstant gehalten. Bei diesem Haltepotential war kein Nettostrom zu beobachten, so daß jegliche Abnahme der bei U_B gebildeten Oxidmenge auf die rein chemische Auflösung der Oxidschicht zurück-

geführt werden kann. Die Ordinatenwerte in Abb.22 geben den prozentualen Anteil des jeweiligen anodischen Ladungsumsatzes, der sich im Rücklauf wieder reduzieren ließ.

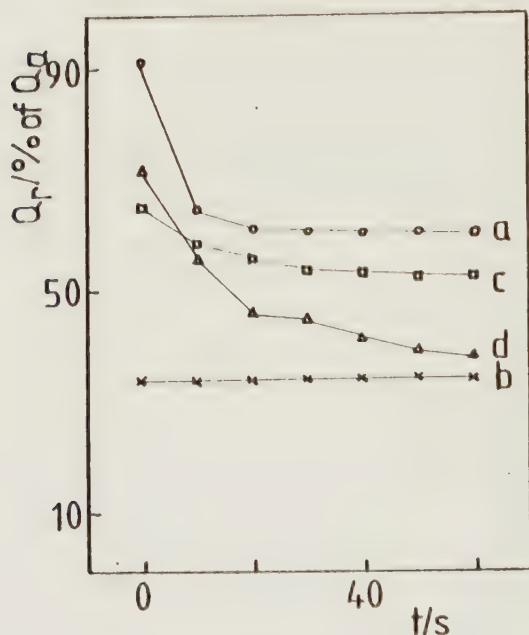


Abb.22: Zeitliche Abnahme von Q_r

- a) 0,1M K_2SO_4 , $U_B=1,2V$ b) 0,1M K_2SO_4 , $U_B=1,6V$
 c) 5,5M H_2SO_4 , $U_B=1,5V$ d) 5,5M H_2SO_4 , $U_B=1,2V$

Auf diese Weise ist die genaue Kenntnis der Größe der effektiven Oberfläche wiederum nicht erforderlich. In 0,1M K_2SO_4 lassen sich nach 60s bei $U_B=1,2V$ etwa 60% von Q_a reduzieren. Bei $U_B=1,6V$ sind nur etwa 35% reduzierbar, obwohl das gebildete Oxid stabiler sein sollte. Dies läßt sich der Ausbildung einer Passivschicht bei

1,6V zuschreiben, außerdem enthält Q_a wahrscheinlich einen geringen Beitrag durch O_2 -Entwicklung, der das Verhältnis verfälscht.

In 5,5M H_2SO_4 findet man das erwartete Verhalten, demzufolge die bei höherem Potential gebildeten Oxide stabiler sein sollten. Nach 60s lassen sich bei $U_B = 1,2V$ nur etwa 38% reduzieren, während bei $U_B = 1,5V$ noch etwa 53% der Bestimmung zugänglich sind.

Die unterschiedliche Stabilität der Oxide äußert sich auch im stark unterschiedlichen Tafel'schen b-Faktor für das PdO-Reduktionsmaximum, der aus der Potentialverschiebung des Maximums als Funktion von v ermittelt wurde (Tab.2),

$U_B(V)$	$b(mV)$
1,1	2
1,3	14
1,6	40

Tab.2: Tafel'sche b-Werte für die PdO-Reduktion als Funktion von U_B .

Das Ansteigen der b-Werte deutet hier auf ein zunehmend irreversibles Verhalten und entspricht der zunehmenden Verschiebung der Maxima ins Negative.

5.2.6. Absorption von Sauerstoff

Die O-Absorption durch Pd ist von Gasphasenmessungen her eine wohlbekannte Erscheinung (69,70, 73-76). Das Ausmaß der Absorption hängt offensichtlich stark von der Rauigkeit der Oberfläche ab (76). Daher sollte die

O-Absorption bei voltammetrischen Messungen, wo die Oberfläche stark aufgeraut wird, von weit stärkerer Bedeutung sein. Hinweise auf die Sauerstoff-Absorption von Pd-Elektroden erhält man durch den Vergleich der Änderung der anodisch und kathodisch umgesetzten Ladungsmengen Q_a und Q_r , wenn die Elektrode kontinuierlich zyklisch belastet wird (Tab.3).

Zyklus	Q_a	Q_r	ΔQ_a	ΔQ_r	$\Delta Q_r - \Delta Q_a$	$\sum(\Delta Q_r - \Delta Q_a)$
1	718	352				
2	646	392	-72	+40	+112	112
3	645	414	-1	+22	+23	135
4	648	429	+3	+15	+12	147
5	651	440	+3	+11	+8	155
6	654	450	+3	+10	+7	162
7	656	459	+2	+9	+7	169
8	658	465	+2	+6	+4	173
9	661	472	+3	+7	+4	177
10	663	478	+2	+6	+4	181
11	665	483	+2	+5	+3	184
12	667	489	+2	+6	+4	188
13	668	492	+1	+3	+2	190
14	669	495	+1	+3	+2	192
15	670	498	+1	+3	+2	194
16	671	500	+1	+2	+1	195
17	672	503	+1	+3	+2	197
18	673	506	+1	+3	+2	199
19	674	509	+1	+3	+2	201
20	675	511	+1	+2	+1	202

Tab.3: Änderung der Ladungsmengen mit der Zyklenzahl bei der Oxidation von Pd in 1M H_2SO_4 ($v=0,1$ V/s, $U_B=1,5$ V, beliebige Ladungseinh.)

Q_a nimmt während der ersten Zyklen ab, erreicht ein Minimum und steigt dann wieder. Die anfängliche Abnahme ist wahrscheinlich durch die Oxidation von Verunreinigungen und von Pd-Atomen auf energiereichen Plätzen bedingt, während die zunehmende Aufrauung der Oberfläche den beobachteten Wiederanstieg bewirkt. Q_r nimmt dagegen ständig und in viel stärkerem Maße zu, als daß es allein der größeren Oberflächenrauigkeit zugeschrieben werden könnte. Möglicherweise hat das Ansteigen von Q_r eine allmähliche Sättigung der obersten Schichten der Oberfläche mit Sauerstoff zur Ursache, so daß die Absorption nach einigen Zyklen eine geringere Rolle spielt und weniger Sauerstoff der Bestimmung im Rücklauf verlorengeht.

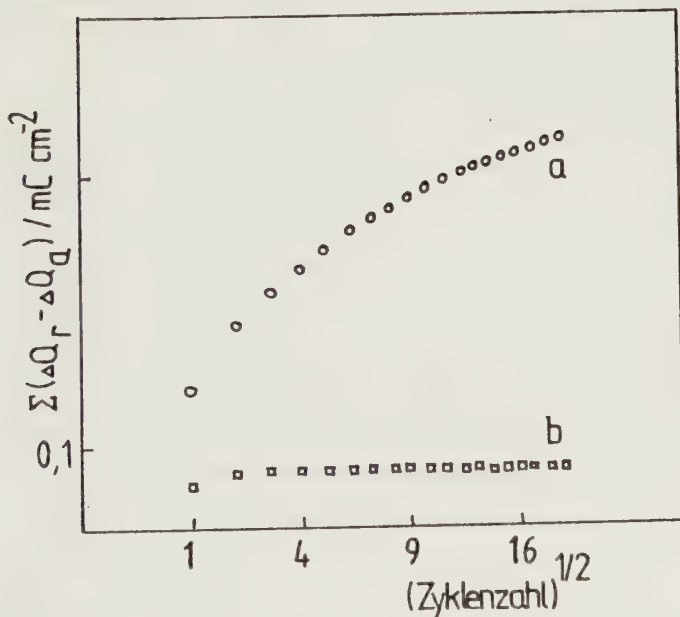


Abb. 23: $\Sigma(\Delta Q_r - \Delta Q_a)$ als Funktion der Wurzel aus der Zyklenzahl. Aus Voltammogrammen mit $U_B = 1,5V$ bei $0,1 V/s$ ($1M H_2SO_4$)
a) Pd b) Au

In Abb 23 ist $\sum(\Delta Q_r - \Delta Q_a)$ gegen die Wurzel aus der Zyklenzahl aufgetragen. Da sich das Potential bei Voltamogrammen linear mit der Zeit ändert, entspricht dies in etwa einer Auftragung gegen $t^{1/2}$. Sobald die ersten Schichten mit Sauerstoff gesättigt sind, wird der Prozeß diffusionskontrolliert. Man erkennt dies in Abb.23, da sich die Werte nach wenigen Zyklen einer Geraden annähern. Zum Vergleich ist in Abb.23 auch das Verhalten einer Goldelektrode wiedergegeben, von der man bisher keine Anhaltspunkte für eine O-Absorption kennt. Da man bei dieser keinen Anstieg von $\sum(\Delta Q_r - \Delta Q_a)$ erkennen kann, stützt dies die Vermutung, daß das Ungleichgewicht der Ladungsumsätze tatsächlich auf die O-Absorption des Pd zurückzuführen ist.

5.3. Die anodische Oxidation von Gold

5.3.1. Gasphasenmessungen

Gold ist das einzige Metall, das bei Raumtemperatur keine stabilen Oxide zu bilden vermag (79). Wegen seiner geringen Sauerstoffaffinität liegen von Gasphasenmessungen bis heute nur wenige und zum Teil stark unterschiedliche Ergebnisse über die O-Adsorption vor. Diese erfolgt mit Sicherheit dissoziativ und aktiviert (80,81). Sie führt bei etwa 600K zu einer auch im Vakuum bei höheren Temperaturen stabilen Oxidschicht. Die Aktivierungsenergie wird von Schrader (81) (mit Vorbehalten) mit 6 kcal/mol, von Somorjai (82) dagegen zwischen 30 und 50 kcal/mol angegeben. Nach Dobrovolskii (83) beträgt die Adsorptionswärme 106 kcal/mol. Für den maximalen Bedeckungsgrad werden Werte von $\theta < 0,1$ (84) bis zu $\theta = 0,7$ (80) angegeben. Schrader (81) findet an Au(111) eine schnelle anfängliche Adsorption, der eine langsame Aufnahme von Sauerstoff folgt. Er schreibt dies einer begünstigten Adsorption an aktive Stellen zu, von denen aus eine langsame Übertragung an weniger aktive Stellen erfolgt. Über die Ausbildung geordneter Adsorptionsstrukturen an Au(111) berichtet Somorjai (82), jedoch ist das erhaltene LEED-Beugungsbild sehr komplex. Zwischen der (111)- und einer gestuften Fläche ergibt sich kein Unterschied im Beugungsbild. Die Adsorption von Sauerstoff sollte daher wenig strukturempfindlich sein.

5.3.2. Elektrochemische Untersuchungen

Die Adsorption von Sauerstoff auf Gold läßt sich auf elektrochemischem Wege relativ gut untersuchen, da diese im Voltammogramm an einem sprunghaftigen Anstieg des Stroms zu erkennen ist. Im Bereich zwischen 0,0V und 1,3V fließt kein nennenswerter faraday'scher Strom, so

daß der jeweils betrachtete anodische Prozeß frei von Störströmen des Untergrunds bleibt.

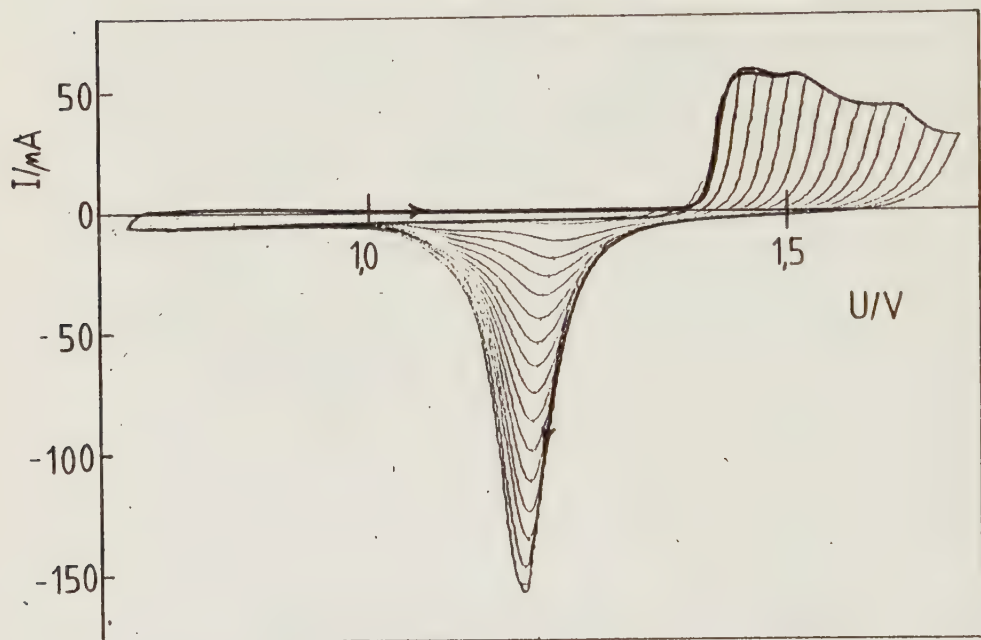


Abb.24: Voltammogramme der Oxidation von Goldelektroden in 1M H_2SO_4 bei wachsendem anodischem Umkehrpotential.

In Abb.24 sind Voltammogramme der Oxidation von Goldelektroden in 1M H_2SO_4 bei wachsendem positivem Umkehrpotential wiedergegeben. Die daraus erhaltene Potentialabhängigkeit des O-Bedeckungsgrades weist in Übereinstimmung mit Lit.91 und 96 keine stärkeren Neigungsänderungen wie im Falle des Pd auf. Hier könnte eine ausführliche Untersuchung an Einkristallen aber noch eine verbesserte Auflösung erbringen (Abb.25)

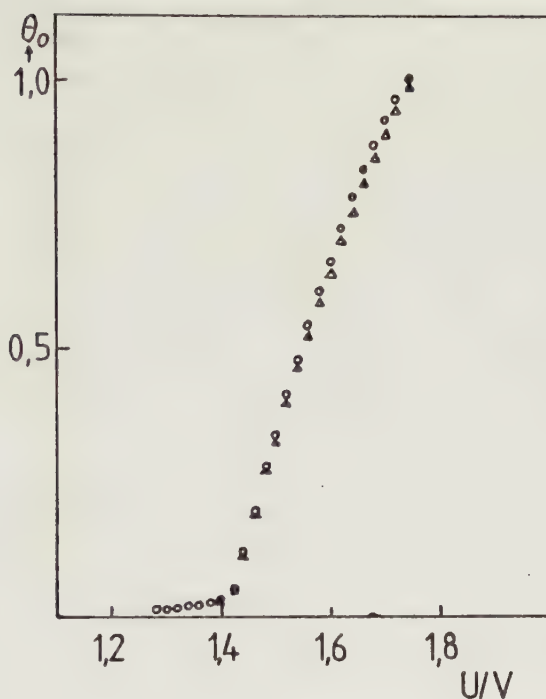


Abb.25: Bedeckung einer Goldelektrode mit Sauerstoff
als Funktion des Bildungspotentials
O aus Q_a ermittelt, Δ aus Q_r ermittelt

Die kathodische Verschiebung des Reduktionsmaximums ist auch bei wachsendem positivem Umkehrpotential relativ geringfügig (Abb.24). Sie ist mit der Stabilität der gebildeten Oxidspezies nicht ohne weiteres korrelierbar, da sich, wie noch zu zeigen sein wird, das Reduktionsmaximum aus mehreren kleineren Spitzen zusammensetzt. Der O-Bedeckungsgrad wird deshalb ziemlich willkürlich bei 1,74V gleich eins gesetzt, bevor der erneute Stromanstieg wegen der beginnenden O_2 -Entwicklung einsetzt.

Diese Annahme erscheint durch die Messungen Michris (85) gerechtfertigt, der in 0,5M H_2SO_4 bis zu diesem Potential einen Ladungsumsatz von $400 \mu C cm^{-2}$ fand, was einem Au/O-verhältnis von 1:1 entspricht. Die Abhängigkeit in Abb.25 wurde durch Auswertung sowohl des anodischen, wie auch des kathodischen Ladungsumsatzes erhalten. Beide Kurven weichen kaum voneinander ab, was zeigt, daß nur ein geringer Teil von Q_a durch Korrosion und Oxidation von Verunreinigungen verlorengeht. Die Korrosion von Gold in 1M H_2SO_4 wurde schon mehrfach untersucht (86-89) und weist Gold als das bei weitem beständigste Metall in diesem Medium aus. Erst bei Potentialen $> 2V$, wo sich bereits massiv Phasenoxid bildet, spielt der Korrosionsbeitrag eine bedeutende Rolle.

Auch die elektrochemische Adsorption von Sauerstoff erfolgt aktiviert, wie der bei höheren Temperaturen zu negativerem Potential verschobene Beginn der Oxidation zeigt (Abb.26)

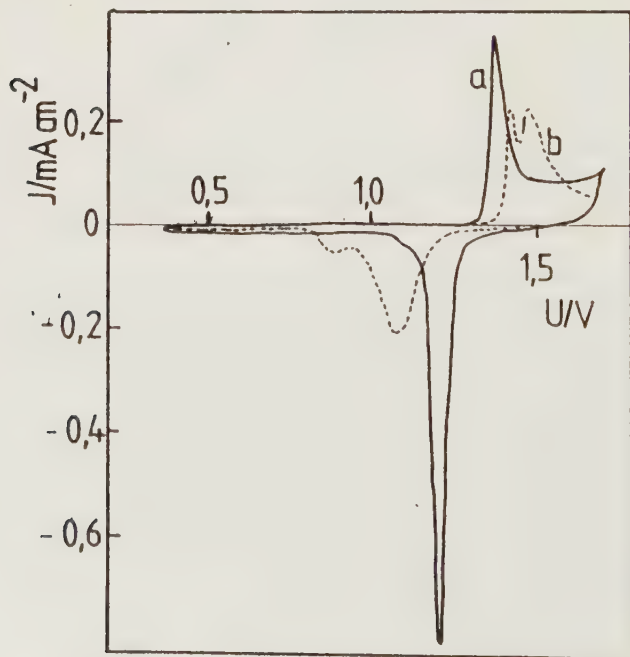


Abb.26: Abh. der Oxidbildung an Au-Elektroden von T
a) $T=70^{\circ}C$ b) $T=2^{\circ}C$ (nach Lit.91)

Der Einfluß der kristallographischen Orientierung ist aus Abb.27 zu ersehen.

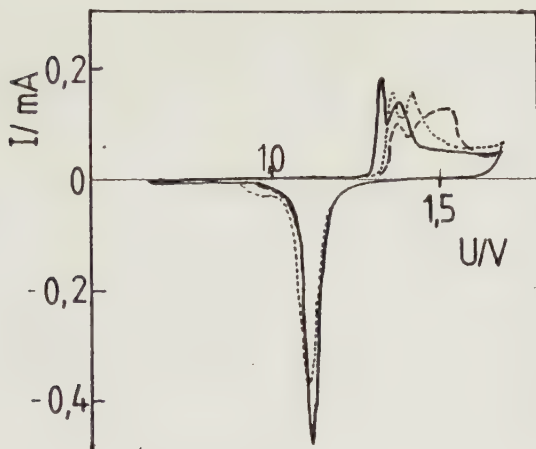


Abb.27: Einfluß der kristallographischen Orientierung auf die anodische Oxidation von Gold-Einkristallen . (—)=(100), (·····)=(110), (---)=(111)

Vor allem auf der dichtest gepackten (111)-Fläche ist die Oxidbildung zu weit höherem Potential verschoben. Allerdings führt die Oxidbildung bei so hohen Potentialen an den Einkristallflächen zur Rekonstruktion und bei zyklischer Belastung zur Ausbildung von Facetten (92). Die Zusammensetzung der Oxidschicht wurde von Dickinson (93) mit ESCA untersucht. Er konnte zwar die Bildung eines Au(III)-Oxids ziemlich sicher nachweisen, aber über den Grad der Hydratisierung keine Aussagen machen.

5.3.3. Der Beginn der elektrochemischen Oxidation von Gold.

Die Voltammogramme der Abb.24 weisen erst ab 1,37V einen merklichen anodischen Ladungsumsatz auf. Andererseits werden organische Verbindungen wie HCOOH bereits deutlich vor der eigentlichen Ausbildung dieser Oxidschicht oxidiert (94), obwohl zu deren Oxidation sicher eine Sauerstoff-Spezies benötigt wird. Dies legt das Vorhandensein eines ersten Reaktionsschrittes nahe, der im Voltammogramm nicht zu sehen ist.

Legt man U_B in den Bereich zwischen 1,36V und 1,40V, so werden im Rücklauf drei kathodische Maxima aufgelöst, deren genaue Lage von der Art der Anionen abhängt (Abb.28)

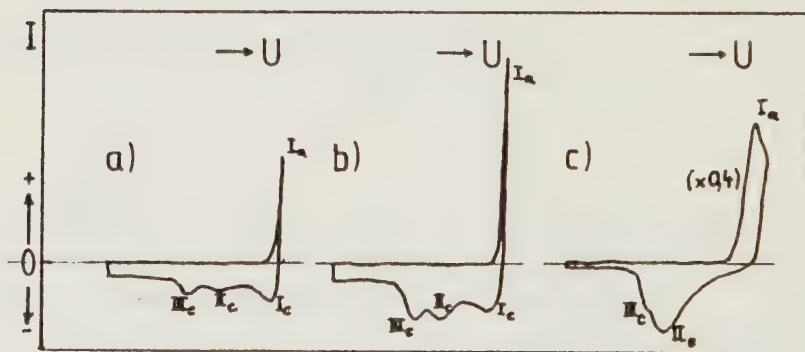


Abb.28: Beginn der Oxidbildung an Goldelektroden in 0,5M H_2SO_4 . ($v=10V/s$, nach Lit.95)

Untersuchungen von Conway u.a. (96) zeigten, daß bereits HSO_4^- -Konzentrationen von etwa 10^{-8} mol/l genügen, um den Beginn der Oxidbildung von 1,30V auf 1,36V zu verschieben. Offensichtlich behindern die stärker adsorbierten SO_4^{2-} -Ionen die Ausbildung der reversiblen Stufe I_c in Abb.28.

Mit zunehmend positivem Umkehrpotential (a,b,c) wachsen die mit II_c und III_c bezeichneten Maxima stark an, während die Größe von I_c etwa konstant bleibt. Dabei ist fast keine Potentialverschiebung der jeweiligen Maxima zu finden. Bei höheren pH-Werten wächst vor allem I_c im Verhältnis stark und etwa in gleicher Weise wie II_c und III_c .

Die Erklärung für dieses Verhalten läßt sich nach Untersuchung der Abhängigkeit der Lage der Maxima von der Voltgeschwindigkeit geben. I_c zeigt hier ein weit stärker reversibles Verhalten als II_c und III_c , so daß sich I_c der Ausbildung einer reversiblen Adsorptionsstufe einer O-Bezie an Gold zuordnen läßt. Das Anwachsen von II_c und III_c ist auf Platzwechselvorgänge zwischen Au und O (w.OH) zurückzuführen, da bei höheren θ die repulsiven Wechselwirkungen in der Oxidschicht sehr stark werden. Dies erklärt auch die Verschiebung der Reduktionsmaxima zu negativerem Potential. Der Anioneneinfluß läßt sich erklären, wenn man berücksichtigt, daß bei der Oxidation von adsorbiertem H_2O oder OH nicht unbedingt die gesamte Ladung in das Elektrodenmetall übertreten muß. Nach Vetter und Schultze (97,98) legt die Elektrodenadsorptionsvalenz den Zusammenhang zwischen übergetretener Ladung und der Bedeckung der Elektrodenoberfläche zu

$$\gamma = -1/nF(dq/d\Gamma)_U \quad (29)$$

fest. Hierbei steht q für die gesamte Ladungsdichte auf der Oberfläche und $\Gamma(U)$ für die Oberflächenkonzentration der betrachteten Spezies. γ kann Werte zwischen 0 und der faraday'schen Wertigkeit n des Elektrodenvorgangs annehmen. Wenn auf adsorbierten OH-Ionen auch nach dem Ladungsübergang noch eine negative

Restladung verbleibt, so führt dies zu einer repulsiven Wechselwirkung zwischen adsorbiertem OH und adsorbierten Anionen. Dies erklärt wiederum die Verschiebung des Beginns der Oxidation ins Positive, sowie die relative Zunahme der Maxima II_c und III_c auf Kosten von I_c , da durch Platzwechsel ein energetisch günstigerer Zustand erreicht werden kann.

Die Zunahme von I_c bei höheren pH-Werten wird vor allem durch die Verschiebung des Ladungnullpunkts der Elektrode zu positiverem Potential verursacht. Da die Oxidbildung ziemlich unabhängig vom pH-Wert bei etwa 1,3V in stärkerem Maße einsetzt, bedeutet dies eine Abnahme der zur Oxidbildung erforderlichen effektiven Feldstärke; außerdem kann die Oxidschicht noch weitaus stärker durch adsorbierte Kationen stabilisiert werden. Platzwechselvorgänge werden daher weniger begünstigt als bei niedrigerem pH. Die Bedeutung der Entfernung des anodischen Oxidationsmaximums vom Ladungnullpunkt wird auch bei Betrachtung der Oxidation von Ru- und Ir-Elektroden klar (96). Hier ist diese Entfernung auch im Säuren relativ klein, so daß ein großer Teil des gebildeten Oxids noch reversibles Verhalten bei der Reduktion zeigt (mit 'Oxid' ist hier und an anderer Stelle nicht immer ein wirkliches Phasenoxid, sondern einfach das beim jeweiligen Potential durch Reaktion mit dem Elektrolyten auf der Elektrode entstandene Produkt gemeint). Die Breite der betreffenden Reduktionsmaxima läßt auf starke repulsive Wechselwirkungen schließen, was andeutet, daß in diesem Bereich noch kein Platzwechsel stattgefunden hat.

Die bisherige Diskussion behandelte nur die Oxidbildung bei etwa 1,3V. Ellipsometrische Untersuchungen (99-102) und Messungen der Elektroflektron (103,104) lassen jedoch auf eine erhebliche Bedeckung mit Sauerstoff bereits

bei wesentlich niedrigerem Potential schließen. Bei höherem pH steigt diese Bedeckung an und schließlich ist im Alkalischen auch im Voltammogramm ein geringer Strom zwischen 0,4 und 1,2V zu beobachten (Abb.29)

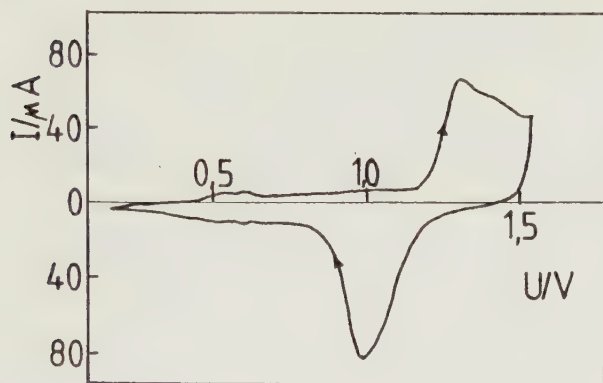
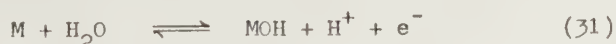


Abb.29: Voltammogramm der Oxidation von Gold in 0,2M Ba(OH)_2 , $v=50\text{mV/s}$ (nach Lit.96)

Dieser Umsatz umfaßt etwa 35% einer OH-Monoschicht. Legt man die Ausbildung einer vollständigen OH-Monoschicht bis 1,3V zugrunde, so entspräche dies einer Elektro-sorptionsvalenz von 0,35. Eine andere Möglichkeit ergäbe sich durch die Annahme einer Elektro-sorptionsvalenz $\gamma = 1$ wenn nur 35% einer Monoschicht belegt sind. Bei $\gamma < 1$ wäre der bei 1,2V im Alkalischen ablaufende Prozeß nach Conway (96)



Dies alles würde bedeuten, daß der bei Pd noch gut zu beobachtende reversible Schritt



an der Goldelektrode bereits abgelaufen wäre, bevor der starke Anstieg des Stroms bei 1,36V zu beobachten ist. Damit wäre erklärbar, warum die anodische Oxidation von HCOOH (und auch, wie noch zu zeigen sein wird, von CO) bei weit niedrigerem Potential als 1,36V ablaufen kann.

5.3.4. Die Stabilität der Goldoxide im Säuren

Die bis 1,36V gebildete Oxidspezies ist, wie eben diskutiert, im Säuren sehr reaktiv und schwer nachzuweisen. Dagegen sind die bei höherem Potential gebildeten Oxide wesentlich stabiler gegen die Auflösung durch den Elektrolyten, so daß an diesen Untersuchungen der Reaktivität wesentlich leichter durchzuführen sind. Die Meßreihe der Abb.30 wurde in gleicher Weise wie bei den Pd-Oxiden aufgenommen.

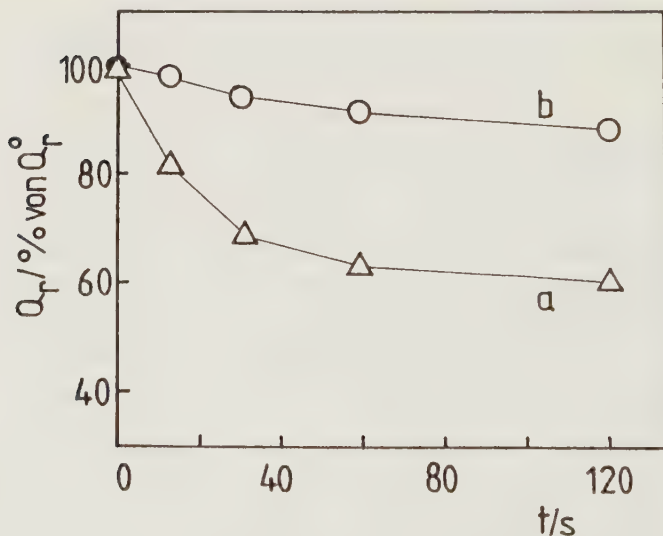


Abb.30: Reduzierbare Menge von Goldoxid (in % der Anfangsbedeckung Q_r^0) als Funktion der Zeit.

a) $U_B=1,48V$

b) $U_B=1,74V$

Q_r nimmt bei dem bei $U_B=1,74V$ gebildeten Oxid in Übereinstimmung mit Lit.94 nur langsam, bei dem bei $U_B=1,48V$ gebildeten Oxid dagegen deutlich schneller ab. Arvía (90) erhält für die chemische Auflösung einen vergleichsweise raschen Prozeß, der einer Kinetik nullter Ordnung folgt. Leider findet sich in Lit.90 keine Angabe über U_B . Aus den obigen Ergebnissen geht hervor, daß die Stabilität der Oxide stark vom Bildungspotential abhängt. Wie im Falle des Pd dürfte die Geschwindigkeit der Oxid-Auflösung wieder vorwiegend von der Fähigkeit der Oberfläche abhängen, an nicht oxidbedeckten Stellen Wasser zu adsorbieren.

6. Das Verhalten von Gold+Palladium-Legierungen im Anodischen.

6.1. Allgemeines zur Adsorption an Legierungen

Die Verteilung der Atome auf der Oberfläche ist für das Chemisorptionsverhalten von Legierungen von großer Bedeutung. Für die katalytischen Eigenschaften ist dabei die Anordnung der zur Adsorption befähigten und der inerten Atome maßgebend. Bei heterogenen Legierungen findet man zusammenhängende Bereiche der einzelnen Komponenten auf der Oberfläche, so daß das Ausmaß der Chemisorption im wesentlichen durch den Beitrag dieser Bereiche zur Gesamtoberfläche bestimmt ist. Homogene Legierungen können dagegen geordnete Strukturen oder eine regellose Anordnung der Legierungspartner aufweisen.

Bei festen Lösungen (nur von solchen ist im Folgenden die Rede) sind die Inertatome regellos über die Oberfläche verteilt. Diese verdünnen die aktive Oberfläche, so daß Adsorptive, die mehrere Adsorptionsplätze benötigen, nicht mehr an allen Stellen an die Oberfläche adsorbiert werden können. Auf diese Weise ergeben sich unterschiedliche Wege für die weitere Reaktion, die zu einer anderen Produktverteilung führen. Im Gegensatz zu diesem sogenannten 'primären Ensembleeffekt' wird der Einfluß der Inertatome auf die Zahl der Mehrfachbindungen, die ein adsorbiertes Molekül mit den Substrat- atomen eingehen kann, als 'sekundärer Ensembleeffekt' bezeichnet (5). Dieser ist bei der Adsorption von CO an Übergangsmetallen von großer Bedeutung, da CO linear, verbrückt oder an mehrere Metallatome gebunden sein kann.

Die Bindungsstärke des Adsorbats wird aber sicher auch durch die veränderte elektronische Umgebung des adsor-

blierenden Oberflächenatoms beeinflußt. In Anlehnung an die Komplexchemie wird dieser Einfluß als 'Ligandeneffekt' bezeichnet (105), was die Bedeutung der Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn zum Ausdruck bringt. Diese Wechselwirkung nimmt mit steigender Entfernung stark ab. Bei PES-Messungen ist eine starke Abnahme der Breite des d-Bandes bei der Legierungsbildung zu beobachten (106, 107), wobei die Verschiebung der relativen Positionen gering ist (107). Die Wechselwirkung der d-Elektronen mit der elektronischen Umgebung nimmt also offensichtlich ab. Dies widerspricht der früheren Theorie der 'starren Bänder', die bei der Legierungsbildung keine Änderung der Bandbreite voraussagt (108). Das andere Extrem, das 'minimum-polarity'-Modell (109), betrachtet dagegen die Eigenschaften der Individualatome in der Legierung als unverändert, was bedeutet, daß nur noch geometrische Einflüsse wie beim 'Ensembleeffekt' für die Adsorption maßgebend wären. Ansätze beider Theorien werden in der 'coherent-potential approximation' (110,111) berücksichtigt, die nach heutiger Ansicht den wirklichen Verhältnissen am nächsten zu kommen scheint.

6.2. Eigenschaften von Gold+Palladium-Legierungen

Gold und Palladium bilden die korrosionsbeständigsten homogenen Legierungen überhaupt ($U_o \text{ Au/Au}^{3+} = 1,42\text{V}$, $U_o \text{ Pd/Pd}^{2+} = 0,83\text{V}$, (112)). Das Zustandsdiagramm ist in Abb.31 wiedergegeben. Durch Röntgenbeugung ließ sich in manchen Fällen die Ausbildung von schwachen Nahordnungen feststellen, deren Zusammensetzung mit Pd_3Au , PdAu und Au_3Pd angegeben wurden (113-116). Am ehesten wäre die Ausbildung einer Nahordnung bei einem Au-Gehalt von etwa 60% zu erwarten, wo die Bildungswärme am größten ist (117) (Abb.32).

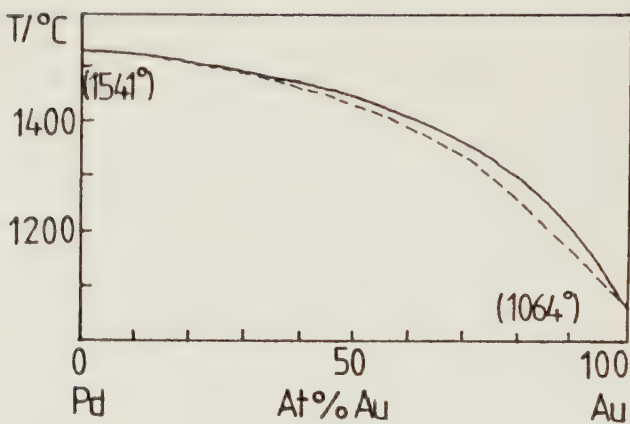


Abb.31: Zustandsdiagramm des Systems Au+Pd (10)

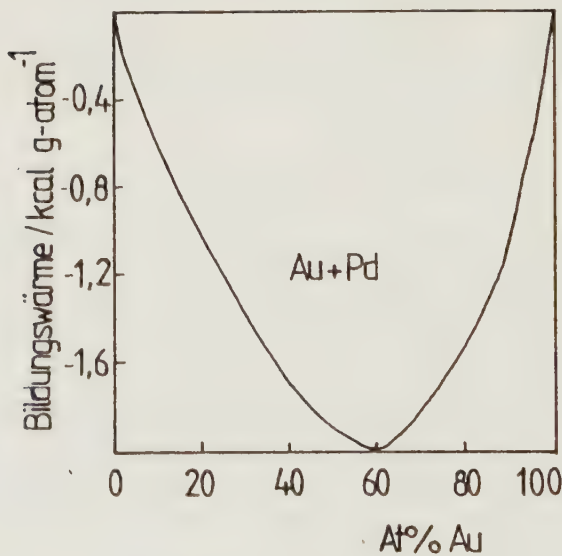


Abb.32: Bildungswärme des Systems Au+Pd bei 25°C (117).

Die Legierungen sind kubisch flächenzentriert, mit nur geringen Abweichungen von der Vegard'schen Regel. Diese sind wieder bei einer Zusammensetzung Au₆₀-Pd am größten (Abb.33)

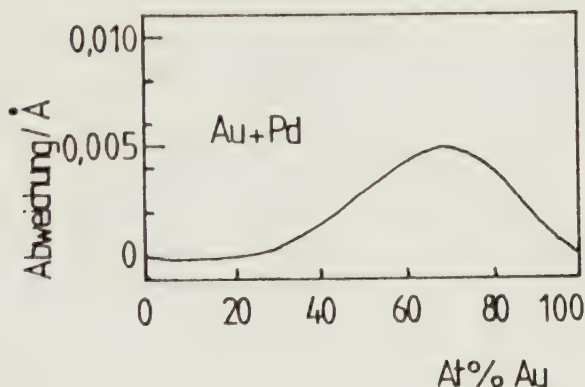


Abb.33: Abweichung des Gitterabstands von der Vegard'schen Regel als Funktion der Legierungszusammensetzung (nach 118).

Die elektronischen Eigenschaften der Legierungen wurden kürzlich mit UPS untersucht (119). In Abb.34 nimmt mit zunehmender Pd-Konzentration sowohl die Breite, wie auch die Aufspaltung des Au 5d-Bands ab. Während bei niedrigen Au- oder Pd-Konzentrationen 'virtual-bound-states' (120,121) bei 1,55eV bzw. 5,7eV zu beobachten sind, bildet sich bei Konzentrationen von mehr als 40%Pd ein Band aus, das sich näher zum Fermi-Niveau bewegt. Da sich die d-Bänder von Au und Pd überlappen, ist die d-d-Wechselwirkung bei diesem Legierungssystem vergleichsweise größer als bei Systemen wie Au+In oder Au+Cd, wo die d-Bänder deutlich voneinander getrennt sind.

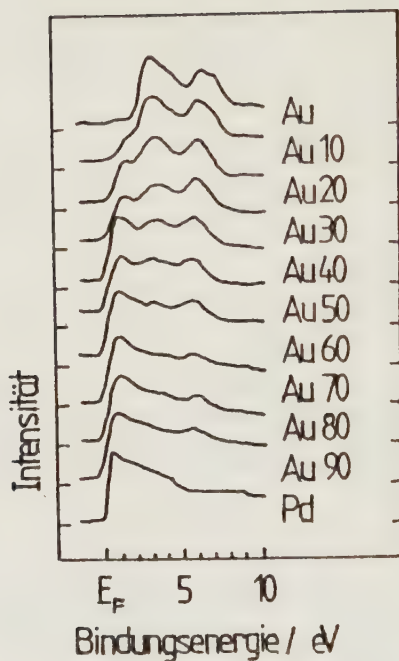


Abb.34: HeII(40,81eV)-Photoelektronenspektren von Au+Pd-Legierungen (nach Lit.119)

6.3. Die anodische Oxidation

6.3.1. Untersuchung der Oberflächenzusammensetzung

Die bei Legierungen meist zu beobachtende Anreicherung einer der Komponenten an der Oberfläche führt bei katalytischen Untersuchungen häufig zu einer Fehlinterpretation der Meßergebnisse. Diese Anreicherung wird auf unterschiedliche Oberflächenenergien der Komponenten (122) zurückgeführt; eine treibende Kraft kann aber auch die Aufhebung von Verzerrungen des Gitters sein.

Eine spezifische Anreicherung läßt sich oft beobachten, wenn man auf eine Legierung ein Gas einwirken läßt, das von einem der Legierungspartner bevorzugt adsorbiert wird. So fand Bouwman (123) auf Ag+Pd eine durch CO hervorgerufene Anreicherung des Pd, während durch O₂ eine Ag-Anreicherung erzielt wurde (124,125).

Bei Au+Pd-Legierungen konnten Wood und Wise (11) keine bevorzugte Anreicherung einer Komponente feststellen und führten dies auf die ähnlichen Oberflächenenergien von Au und Pd mit $\sigma_{\text{Au}}=1340 \text{ erg/cm}^2$ und $\sigma_{\text{Pd}}=1430 \text{ erg/cm}^2$ zurück. Jablonski (13), Maire (12) und Eley (126) fanden eine schwache Anreicherung von Gold auf der Oberfläche, während Hilaire (14) kürzlich wieder keine bevorzugte Anreicherung feststellen konnte.

Elektrochemisch läßt sich die Oberflächenzusammensetzung homogener Legierungen über die Lage der Reduktionsmaxima der gebildeten Oxide bestimmen. Die Lage dieser Maxima bleibt bei heterogenen Legierungen unverändert.

Für Au+Pd-Legierungen erhielten Rand und Woods (127) unter bestimmten experimentellen Bedingungen nur ein einziges Reduktionsmaximum, für dessen Potential U_m sie die empirische Beziehung

$$U_m = 0,57 c_{\text{Pd}} + 1,02 c_{\text{Au}} \quad (32)$$

erhielten. Üblicherweise werden jedoch bei der Reduktion stets zwei Maxima gefunden, deren Größe und Lage vorwiegend von v und U_B bestimmt sind. Die Spektren der Abb.35 wurden mit $U_B=1,5\text{V}$ (Abb.35a) und $U_B=1,68\text{V}$ (Abb.35b) bei 0,2 V/s erhalten.

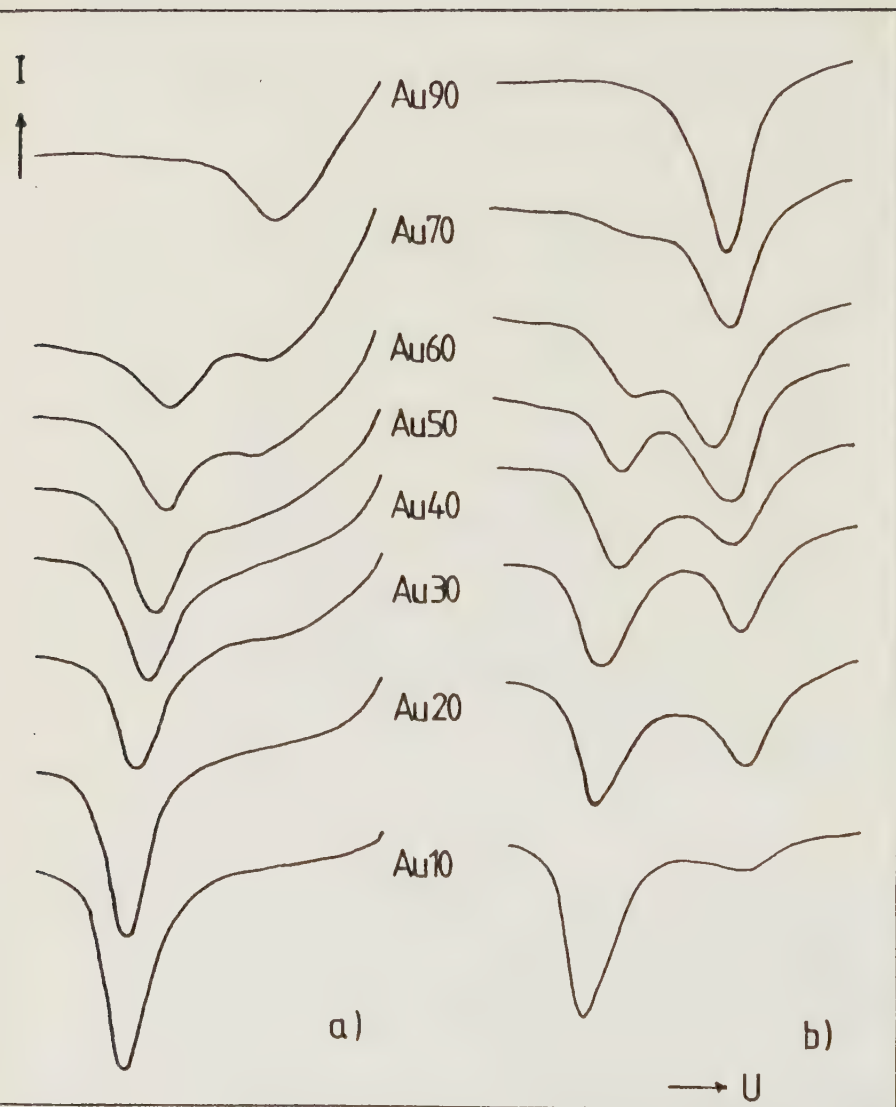


Abb.35: Änderung der Reduktionsmaxima mit der Legierungszusammensetzung (1M H_2SO_4 , $v=0,2 \text{ V/s}$)

a) $U_B = 1,5 \text{ V}$ b) $U_B = 1,68 \text{ V}$

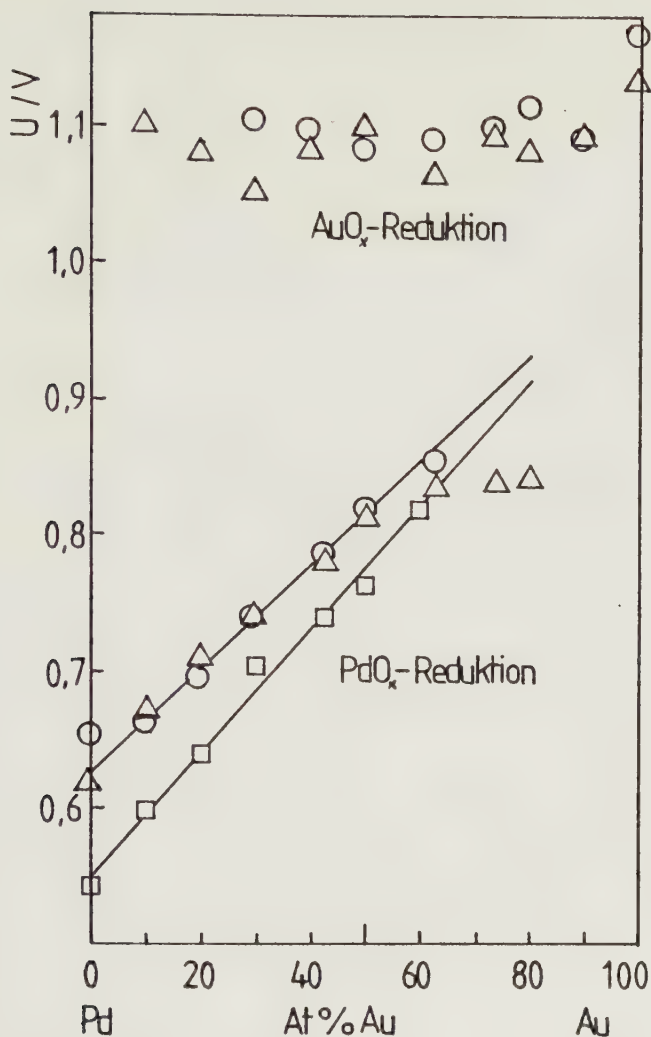


Abb.36: Lage der Reduktionsmaxima der Oxide als Funktion der Legierungszusammensetzung

○ $v=0,2$ V/s, $U_B=1,50$ V

△ $v=0,2$ V/s, $U_B=1,68$ V

□ $v=2$ V/s, $U_B=1,50$ V

Bei $U_B=1,5V$ ist wegen der geringeren Oxidbildung bei Pd-reichen Legierungen noch keine Bildung von Goldoxiden zu erkennen, wogegen bei $U_B=1,68V$ bereits bei einem Au-Gehalt von nur 10% ein der Reduktion von AuO zuzuordnendes Maximum zu finden ist. Während dessen Lage von der Legierungszusammensetzung ziemlich unabhängig bleibt, verschiebt sich die Lage des PdO-Maximums erheblich stärker (Abb.36). Die von Rand und Woods gefundene Abhängigkeit sollte daher vorwiegend auf die Verschiebung des PdO-Maximums zurückzuführen sein. Für die Lage der Pd-Maximums an der Stelle x erhält man aus Abb.36:

$$U_m^x = U_m^{Pd=100\%} + 3,84mV/At\% \text{ Au} \quad (33)$$

Während U_m^x kaum von U_B abhängt, wächst der zweite Term in Gl.33 bei höheren v. Bei $v=2 \text{ V/s}$ wäre hier $4,40mV/At\% \text{ Au}$ einzusetzen. Bei mehr als 60% Goldgehalt ist die Lage der PdO-Reduktionsmaxima fast unabhängig von der Legierungszusammensetzung. Bei so niedrigen Pd-Anteilen sollten sich vorwiegend isolierte Pd-Atome in einer Umgebung von Goldatomen befinden. Es liegt nahe, die Abhängigkeit der Verschiebung des PdO-Maximums vom Goldgehalt auf eine kontinuierliche Abnahme der Anzahl größerer Pd-Ensembles zurückzuführen, wobei die oxidierten Oberflächen größerer Ensembles schwieriger zu reduzieren sind. Wenn der Goldgehalt so groß wird, daß annähernd alle Pd-Atome isoliert stehen, dann sollte ein weiterer Anstieg des Goldanteils keinen Einfluß mehr auf die Oxidstabilität besitzen, wie dies auch aus Abb.36 zu sehen ist.

Im neutralen Medium werden die gebildeten Oxide nicht chemisch aufgelöst. Hier findet man eine leichte Anreicherung von Pd nach jedem Zyklus, was bei Betrachtung der Bildungswärmen der Oxide ($H_f(PdO) = -20kcal/mol$,

$H_f(Au_2O_3) = +19kcal/mol$, (79)) wegen der weit höhe-

ren Sauerstoff-Affinität des Pd auch verständlich ist. Die Pd-Anreicherung erfolgt allerdings wesentlich langsamer als die Anreicherung von Au im Säuren (Abb.37).

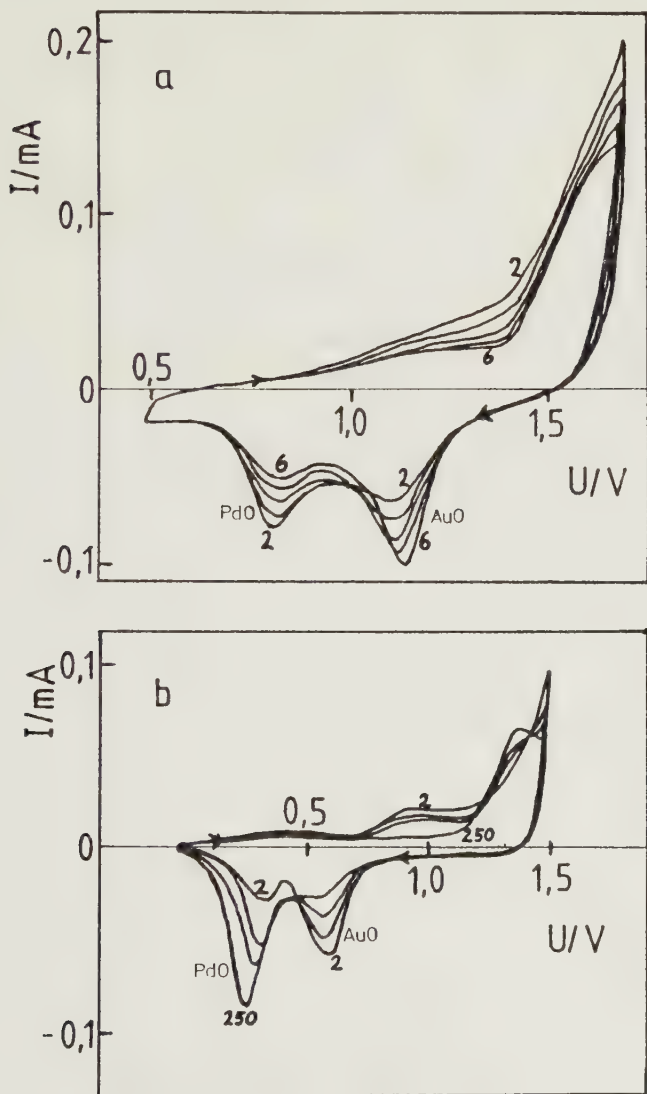


Abb.37: Änderung der Oberflächenzusammensetzung von Au+Pd-Legierungen mit der Zahl der Zyklen.
a) 1M H_2SO_4 , Au₄₀-Pd
b) 0,1M K_2SO_4 , Au₆₀-Pd

6.3.2. Korrosion

Wegen der unterschiedlichen Normalpotentiale werden bei Au+Pd-Legierungen die Komponenten bei der Oxidation unterschiedlich schnell herausgelöst. Dies führt, wie schon gezeigt wurde, besonders in saurer Lösung zu Veränderungen der Oberflächenzusammensetzung, die sich wieder auf das katalytische Verhalten auswirken. Abb.37a zeigt, wie sich die an Au40-Pd in 1M H_2SO_4 erhaltenen Voltammogramme ändern, wenn kontinuierlich zyklisch belastet wird. Das Reduktionsmaximum des Pd-Oxids wird kleiner und verschiebt sich ins Positive, entsprechend einer Goldanreicherung an der Oberfläche. Das Reduktionsmaximum des Au-Oxids wächst entsprechend.

Quantitativ läßt sich die Korrosion der Legierungen über die Änderung der im Rücklauf des Voltammogramms nicht mehr reduzierbaren Ladung Q_{nr} verfolgen (Abb.38). Um den Einfluß der unterschiedlichen Größen der Elektrodenoberflächen auszuschließen, ist wiederum der prozentuale Anteil von Q_{nr} zum anodischen Gesamtumsatz Q_a aufgetragen. Im ersten Zyklus ist der Korrosionsstrom vor allem bei den Au-reichen Legierungen hoch. Dieser nimmt mit steigender Zahl der Zyklen stärker als bei den Pd-reichen Legierungen ab. Nach 25 Zyklen beträgt der Korrosionsumsatz bei Au90-Pd weniger als die Hälfte des Umsatzes bei Pd und Au 10-Pd. Nach der Theorie der Tammanschen Resistenzgrenzen (128) sollte die Korrosion, nach der nach 25 Zyklen sicherlich bereits erfolgten Herauslösung der unedleren Komponente aus der Oberfläche, ganz zum Stillstand kommen (Der Beitrag der Korrosion von Gold darf bei den verwendeten 1,68V sicher noch vernachlässigt werden). Folglich muß es einen Mechanismus geben, der für den Nachtransport des Pd aus der Volumenphase sorgt und den es im Folgenden zu untersuchen gilt.

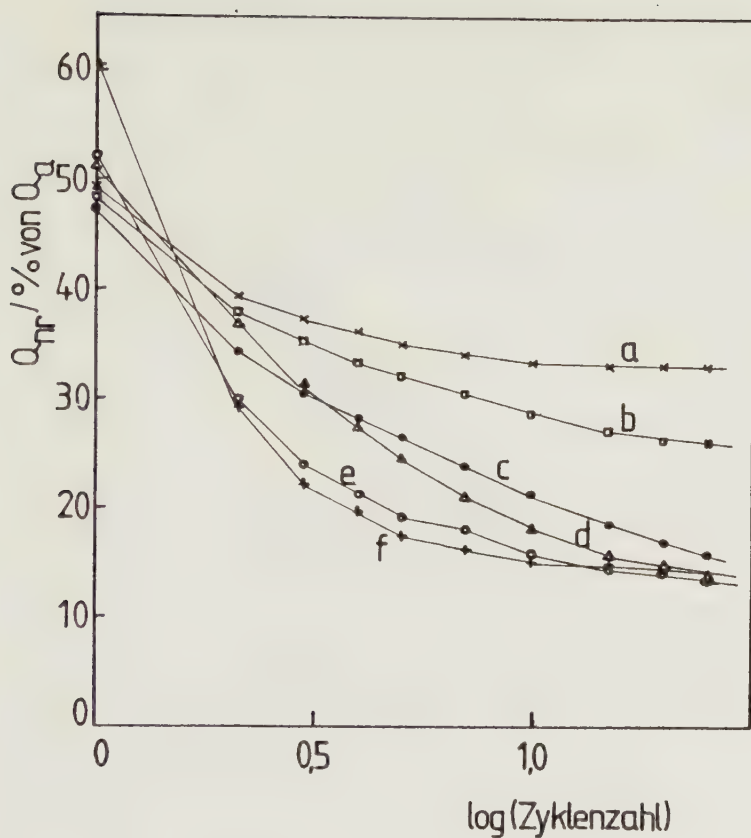


Abb. 38: Korrosion von Au+Pd-Legierungen in 1M H_2SO_4 als Funktion der Zykluszahl ($U_B=1,68V$, $v=0,2 V/s$)
a) Pd100 b) Au10-Pd c) Au20-Pd d) Au40-Pd
e) Au80-Pd f) Au90-Pd

Die Oxidation des Pd beginnt bei den Legierungen bei umso positiverem Potential, je höher der Goldgehalt ist. Pickering und Wagner konnten an Au+Cu-Legierungen ein analoges Verhalten beobachten (130). Da die Auflösung be-

vorzugt an Versetzungen oder Stufen erfolgt, ist bei höheren Goldgehalten die Wahrscheinlichkeit der Dekoration der Kristallbaufehler durch Au-Atome größer (Abb.39).

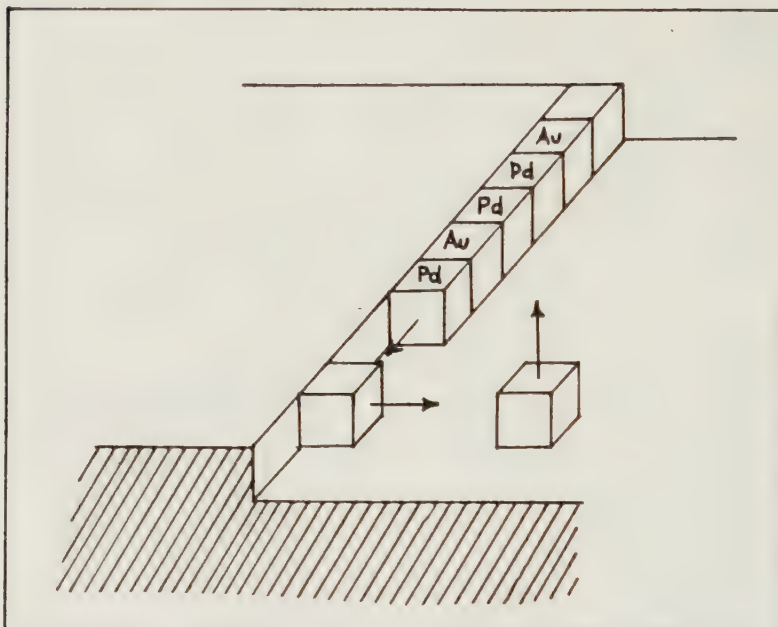


Abb.39: Modell der bevorzugten Auflösung von Pd aus Au+Pd-Legierungen über adsorbierte Pd-Atome als Zwischenstufe, die zur Dekoration der energiereichen Plätze durch Au-Atome führt.

Dies führt zu einem Anstieg der zur weiteren Auflösung notwendigen Überspannung η . Bei hohen Überspannungen sollte dann auch die direkte Herauslösung von Pd-Atomen aus den Netzebenen möglich werden. Dadurch werden auf der Oberfläche Leerstellen erzeugt, die die Rauigkeit stark erhöhen. Nun ist bei kubisch-flächenzentrierten

Gittern zwar nicht die Beweglichkeit von einfachen, wohl aber von Doppelleerstellen sehr groß. Für reines Cu wurde der Diffusionskoeffizient für Einfach-Leerstellen zu $3 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$, für Doppelleerstellen dagegen zu $1,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ bestimmt (129). Pickering und Wagner (130) errechneten, daß für, allerdings Cu-reiche, Au+Cu-Legierungen ein Strom von $2 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ausschließlich auf Diffusion von Doppelleerstellen zurückgeführt werden kann. Der weitaus geringere Reststrom bei Au90-Pd dürfte durch diesen Mechanismus ebenfalls auf plausible Weise aufrecht erhalten werden.

6.3.3. Chemisorption von Sauerstoff

Die Adsorption von Sauerstoff an Au+Pd-Legierungen erfolgt aus der Gasphase zunächst mit hoher Geschwindigkeit. Setzt man die Legierungen längere Zeit einer O_2 -Atmosphäre aus, so beobachtet man eine weitere Aufnahme, die jedoch sehr viel langsamer verläuft (131,132). Stephens (132) führte dieses Verhalten auf eine anfängliche rasche Chemisorption von Sauerstoff an Pd-Atomen zurück, dem eine langsame Übertragung auf Goldatome folgen sollte. Diese sind bei der von ihm im Experiment benutzten Temperatur von 0°C nicht in der Lage, Sauerstoff direkt zu adsorbieren.

Folgt man diesen Vorstellungen, so sollte die Bildung von Goldoxid bei elektrochemischen Messungen auf den Legierungen bei negativerem Potential als bei reinem Gold möglich sein. Um dies zu überprüfen, wurden Au+Pd-Legierungen verschiedener Zusammensetzung einige Zeit bei einem Potential gehalten, das bei den Reinetallen zwar die Bildung von Pd-Oxiden, nicht aber von Au-Oxiden gestattet. Abb.40 zeigt das Ergebnis einer solchen Untersuchung an Au80-Pd.



Abb.40: Reduktion der in 00s bei den aufgeführten Potentialen an Au80-Pd gebildeten Oxide (5,5M H_2SO_4).
 a) $U_B = 1,28\text{V}$ b) $U_B = 1,30\text{V}$ c) $U_B = 1,32\text{V}$ d) $U_B = 1,34\text{V}$
 e) $U_B = 1,36\text{V}$ f) $U_B = 1,38\text{V}$ g) $U_B = 1,40\text{V}$ h) $U_B = 1,42\text{V}$

Wenn tatsächlich Sauerstoff von Pd- auf Au-Oberflächenatome übertragen worden wäre, so müßte im kathodischen Rücklauf ein von der Reduktion von Au-Oxiden stammendes Maximum zu sehen sein. Da aber nach längeren Polarisationszeiten auch dann keine stärkere Bildung von Goldoxiden festzustellen war, wenn U_B nur 20mV unterhalb des elektrochemischen Bildungspotentials von Goldoxid von 1,36V gelegt wurde, läßt sich ein solcher Übertragungsmechanismus mit Sicherheit ausschließen. Eine plausib-

lere Erklärung für die langsame Sauerstoff-Aufnahme durch die Legierungen läßt sich geben, wenn man sich des Absorptionsvermögens von reinem Pd für Sauerstoff erinnert (Abb.41)

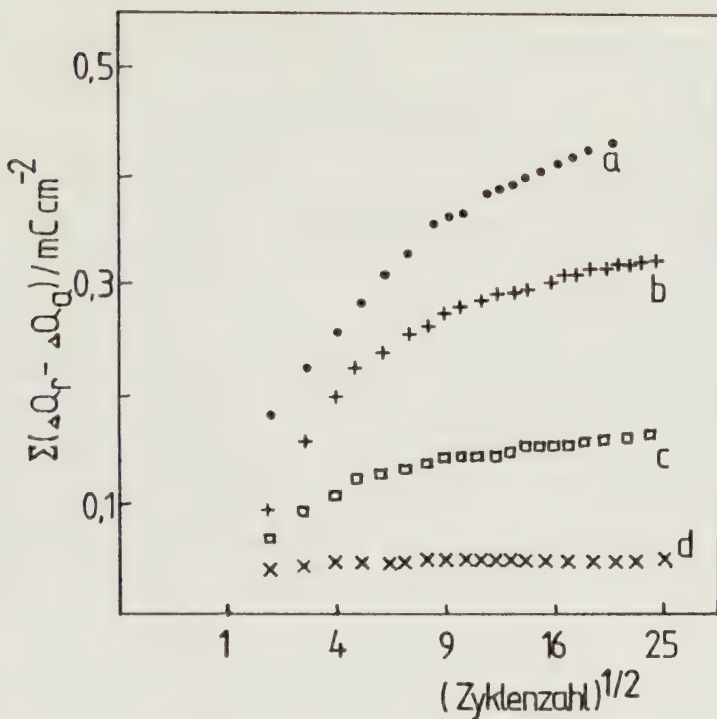


Abb.41: Zunahme der korrigierten reduzierbaren Oxidmenge als Funktion der Wurzel aus der Zykluszahl bei verschiedenen Au+Pd-Legierungen
a) Au10-Pd b) Au50-Pd c) Au80-Pd d) Au100

In Abb.41 wurde das(nicht auf die Zunahme der Oberflächenrauigkeit zurückzuführende) Anwachsen von Q_r mit der Zykluszahl bei den Au+Pd-Legierungen auf dieselbe Weise wie bei den Reinetallen untersucht (vgl. Abb.23).

Das Ergebnis deutet auf eine, mit dem Goldgehalt abnehmende, Fähigkeit der Legierungen, Sauerstoff zu absorbieren. Bei Au10-Pd konnte anhand von Photoelektronen-Spektren eine verstärkte O-Aufnahme durch das Gitter nachgewiesen werden, wenn die Legierung vorher anodisch oxidiert worden war (siehe Anhang). Da die Sauerstoffaufnahme durch die Volumenphase ein relativ langsamer Vorgang ist, kann diese die bei Lit.131 und Lit.132 gefundene langsame zusätzliche Aufnahme zwanglos erklären. Dies gilt umso mehr, als die Autoren keinen Grenzwert für die O-Aufnahme finden konnten, was bei einem Übertragungsmechanismus ohne O-Aufnahme durch das Gitter aber zu erwarten gewesen wäre.

Ermittlung der Tafel-Parameter b für die O-Reduktion

Damjanovic und Brusic (133) fanden bei der O_2 -Reduktion an oxidfreien Au+Pd-Elektroden bei einem Au-Gehalt von mehr als 50% eine Änderung des b-Wertes von $-RT/F$ auf $-2RT/F$ und führten dies auf einen Mechanismuswechsel zurück. Für die hier durchgeführten Untersuchungen wurde der Tafel-Faktor b aus der Verschiebung der Lage der Strommaxima als Funktion von v ermittelt (Tab.4 und Tab.5).

	$U_B = 1,30V$	$U_B = 1,60V$
Pd100	14	40
Au20-Pd	12	33
Au50-Pd	8	33
Au60-Pd		33
Au70-Pd		33

Tab.4: Tafel'sche b-Werte der PdO-Reduktion bei Au+Pd-Legierungen (in mV)

	$U_B = 1,60V$	$U_B = 1,78V$
Au60-Pd	40	41
Au70-Pd	35	35
Au80-Pd	36	37
Au100	34	34

Tab.5: Tafel'sche b-Werte für die AuO-Reduktion an Au+ Pd-Legierungen (in mV)

Für die Reduktion des PdO-Maximums fällt bei $U_B = 1,6V$ nur der Wert des reinen Pd etwas aus der Reihe. Die Reduktion des am reinen Pd gebildeten Oxids ist, wie auch die anderen Ergebnisse zeigen, im Vergleich zu den Legierungen stärker gehemmt. Höhere U_B entsprechen auch höheren O-Bedeckungsgraden, so daß repulsive Wechselwirkungen wieder verstärkt zu Platzwechselvorgängen zwischen O- und Metallatomen führen werden. Dies macht die entsprechende Zunahme der b-Werte in Tab.4 deutlich. Bei der Reduktion des Goldoxids erhält man dagegen für das Reinmetall etwas niedrigere b-Werte als für die Legierungen. Die Wahl von U_B hat hier keinen Einfluß auf b. Daß sich die Reduktion von auf Au+Pd-Legierungen gebildetem Goldoxid schwieriger als am Reinmetall gestaltet, geht auch aus den Untersuchungen von Eley (84) mit Augerelektronen-Spektroskopie hervor.

Das Auftreten von zwei Maxima im kathodischen Rücklauf

In Tabelle 6 ist die Lage der Reduktionsmaxima der Oxide auf den Reinmetallen und an einer Legierung der Zusammensetzung Au60-Pd bei verschiedenen v wiedergegeben.

v(V/s)	Reinmetalle			Au60-Pd		
	PdO	AuO	(AuO-PdO)	PdO	AuO	(AuO-PdO)
0,01	690	1200	510	875	1130	255
0,1	645	1125	510	840	1100	260
1,0	605	1110	505	805	1045	240
10,0	550	1025	475	775	970	195

Tab.6: Verschiebung der Lage der AuO und PdO-Reduktionsmaxima als Funktion von v (Angabe der jeweiligen Lage in mV).

Man erkennt, daß bei gleichen v die Reduktionsmaxima der Legierung nur mehr halb so weit wie bei den Reinmetallen voneinander getrennt sind. Bei höheren v nimmt dieser Abstand weiter ab, da die Reduktionsspitzen des Goldoxids jetzt stärker beeinflußt werden als die des PdOxids. So läßt sich die Beobachtung eines einzigen Reduktionsmaximums durch Rand und Woods vermutlich durch die unterschiedliche Verschiebung der Maxima bei verschiedenen v erklären. Diese führt bei der in Lit.127 angegebenen Voltgeschwindigkeit von 40 V/s möglicherweise bereits zur vollständigen Überlappung der PdO- und der AuO-Maxima.

Die Abhängigkeit der Reduktionsmaxima von U_B

Bei zunehmend positivem Umkehrpotential werden an reinem Pd stabilere Oxide gebildet, die im Rücklauf erst bei zunehmend negativem Potential reduzierbar sind (Abb.20b). Nimmt man eine solche Untersuchung an Au+Pd-Legierungen vor, so findet man eine, mit wachsendem Goldgehalt abnehmende, Abhängigkeit des PdO-Desorptionspotentials vom anodischen Umkehrpotential (Abb.42).

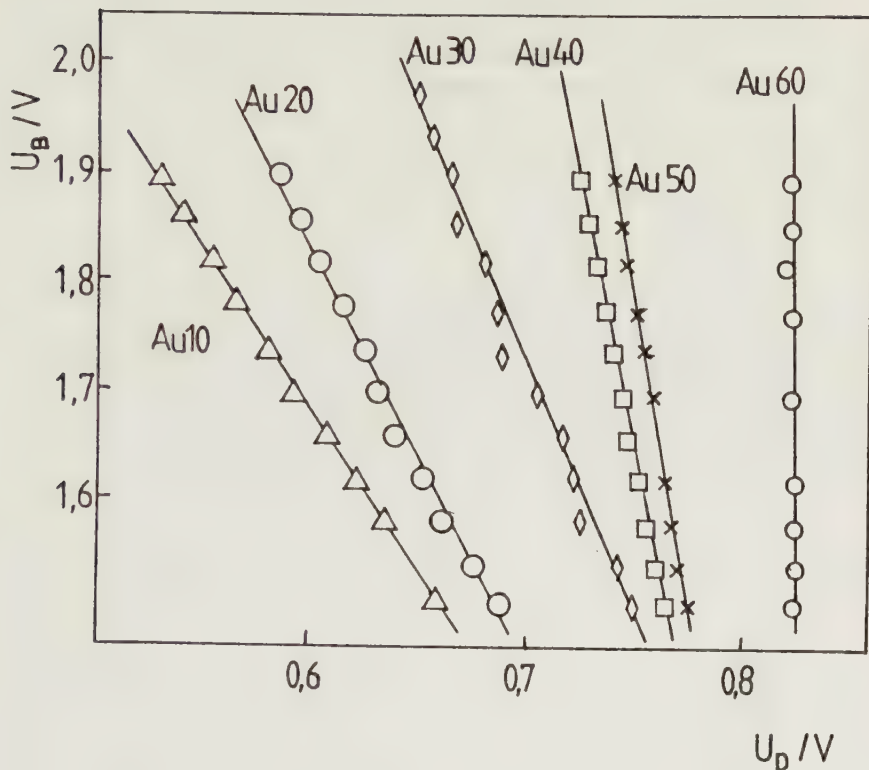


Abb. 42: Verschiebung des PdO-Desorptionspotentials U_D bei Au+Pd-Legierungen als Funktion des anodischen Umkehrpotentials U_B

Bei Au60-Pd ist die Lage der PdO-Reduktionsspitze völlig unabhängig von U_B . Da dieses Pd-Oxid bei um über 0,2V positiverem Potential als bei reinem Pd reduziert wird, muß es eine erheblich höhere Reaktivität als das bei den gleichen Bedingungen am Reinmetall gebildete Oxid besitzen. Bei dieser Legierungszusammensetzung sind die Pd-Atome auf der Oberfläche bereits vorwiegend von Au-

Atomen koordiniert. Bei weiterer Erhöhung des Au-Gehaltes verschiebt sich das PdO-Reduktionsmaximum nur mehr wenig (vgl. Abb.36) . Für die Lage dieses Maximums ist offensichtlich die unmittelbare Koordination der Pd-Atome in der Oberfläche von größter Bedeutung.

6.4. Chemisorption von CO an Au+Pd-Legierungen

6.4.1. Das Auftreten von CO-Isomeren

Bei IR-Untersuchungen der CO-Adsorption an Au+Pd-(134) und Ag+Pd-(135,136) Legierungen wird in der Literatur stets vom Auftreten einer Bande bei größeren Wellenzahlen als 2000 cm^{-1} und einer Bande bei etwa 1850 cm^{-1} berichtet. Das Verhältnis der relativen Intensitäten

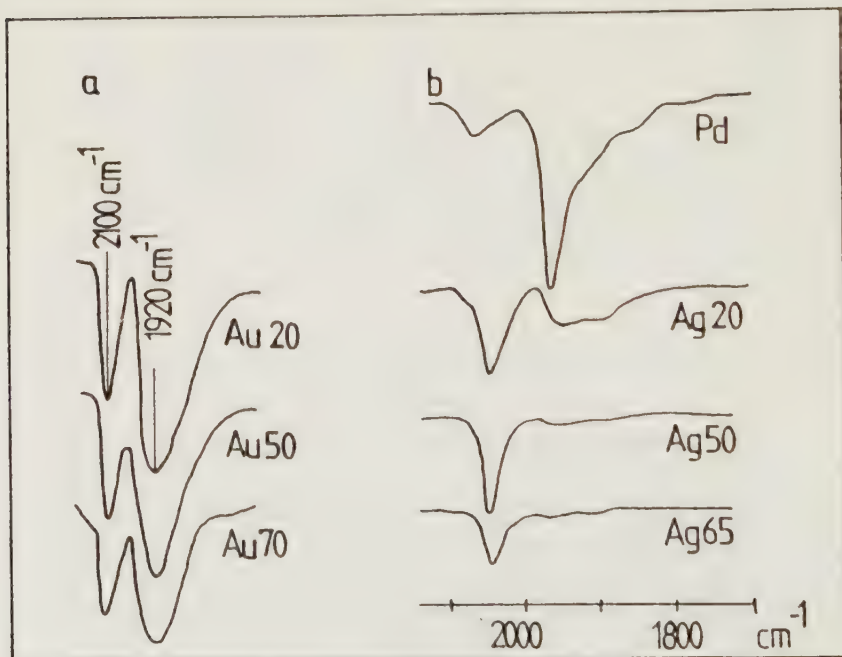


Abb.43: Vergleich der IR-Spektren der CO-Adsorption an
a) Au+Pd-Legierungen (nach Lit.134)
b) Ag+Pd-Legierungen (nach Lit.135)

verschiebt sich zugunsten der bei höheren Wellenzahlen auftretenden Bande, wenn zum reinen Pd das Ib-Metall zulegiert wird (Abb.43). Bereits Eischens und Fliskin (137) führten dies auf eine Zunahme der linear gebundenen auf Kosten der verbrückt oder mehrfach gebundenen CO-Moleküle zurück. Sokolova (134) beobachtete eine starke Abnahme der Intensität der kurzwelligeren Bande, wenn evakuiert wurde. Es liegt also nahe, diese der etwas schwächer gebundenen linearen Form zuzuordnen.

Aus Abb.43 läßt sich entnehmen, daß sich bei Au+Pd-Legierungen das Intensitätsverhältnis wesentlich langsamer als bei Ag+Pd-Legierungen ändert. Cu+Pd-Legierungen verhalten sich ähnlich wie das Ag+Pd-System (134). Bei höheren Temperaturen erhält Sokolova bei der Desorption eine bathochrome Verschiebung, die eine stärkere Bindung des noch adsorbierten CO anzeigt.

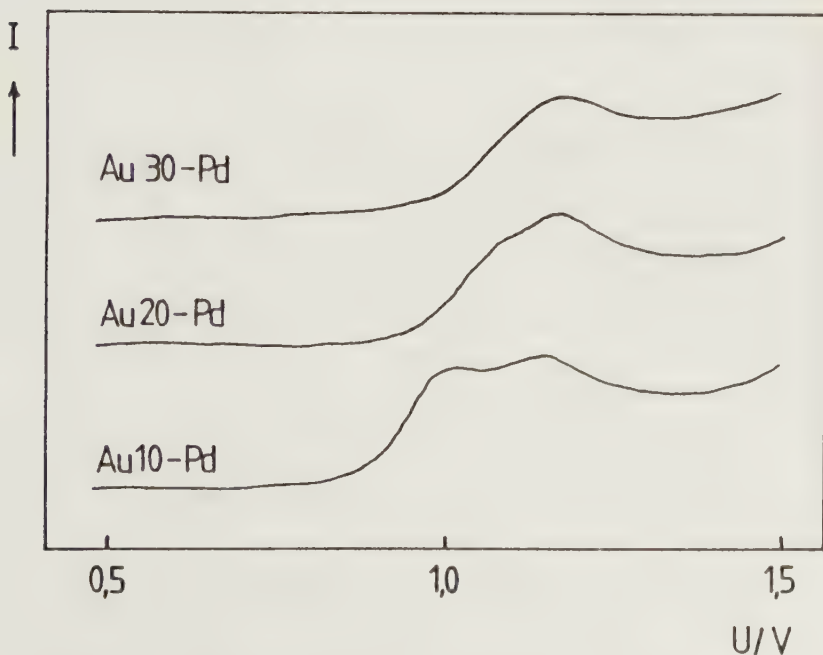


Abb.44: Oxidation von adsorbiertem CO an Au+Pd-Legierungen (1M H_2SO_4 , $v=10$ mV/s)

Auch bei der elektrochemischen Oxidation von auf Au+Pd-Legierungen adsorbiertem CO werden auf der Pd-reichen Seite zwei Maxima erhalten (Abb.44). Die Höhe des kathodischen Maximums, welchem beim reinen Pd die lineare Form zugeordnet wurde, nimmt mit steigendem Au-Gehalt ab, bis dann bei Au₃₀-Pd nur mehr eine Form zu finden ist.

6.4.2. Bestimmung der CO-Bedeckung

Das Ausmaß der CO-Bedeckung an den Legierungen wurde durch die beiden schon im Abschnitt 4.3.1. beschriebenen elektrochemischen Methoden ermittelt (Abb.45)

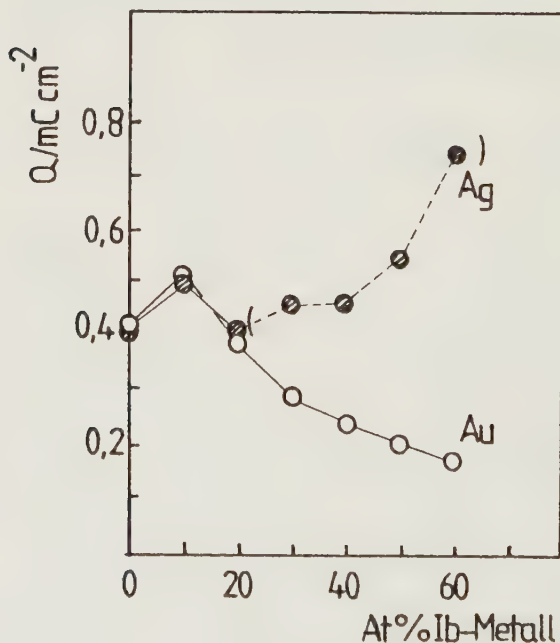


Abb.45: Bedeckung mit CO an Au+Pd- und Ag+Pd-Legierungen als Funktion der Legierungszusammensetzung.

Die maximale Bedeckung findet sich sowohl beim System Au+Pd wie auch beim aus Vergleichszwecken eingezeichneten System Ag+Pd (138) bei einem Gehalt an Ib-Metall von 10%. Dies ist nicht überraschend, da Modellrechnungen der Chemisorption an Übergangsmetall-Clustern zeigen, daß das Verhältnis der einfach koordinierten zu mehrfach koordinierten Adsorbaten bei den Legierungen weit stärker ansteigt, als man allein aufgrund geometrischer Überlegungen erwarten würde (139). Auf der Au-reichen Seite nimmt die CO-Bedeckung etwa linear mit dem Pd-Gehalt ab, wie dies von Gerberich u.a. (131) über den gesamten Bereich gefunden wurde. Lam (140) erhielt eine Abnahme des CO/Pd-Verhältnisses von 0,6 bei Au₂₀-Pd auf 0,2 bei Au₆₀-Pd bei der Gasphasenadsorption. Bei höherem Au-Gehalt fällt bei voltammetrischen Messungen die Korrosion im ersten Zyklus stärker ins Gewicht (vgl. Abb. 38), so daß die Werte hier weniger gut gesichert sind. Bei den wesentlich korrosionsanfälligeren Ag+Pd-Legierungen macht sich bereits ab Ag₂₀-Pd die Ag-Auflösung stark bemerkbar.

Ertl und Christmann (141) fanden bei der CO-Adsorption an Ag+Pd-Legierungen eine mit zunehmendem Bedeckungsgrad stark abnehmende Bindungsenergie der CO. Gestützt werden diese Befunde durch Untersuchungen der CO-Adsorption an Ag+Pd mit Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) (142), wo bei Ag₂₁-Pd im Vergleich zu reinem Pd nur mehr eine sehr langsame Adsorption erfolgte. Bei Ag+Pd-Einkristallen ist bei einem Ag-Gehalt von 5% im Gegensatz zum Verhalten von Cu+Ni-Legierungen (143) mit LEED keine Ausbildung von geordneten Strukturen mehr zu erkennen. Offensichtlich beeinflussen die Ag-Atome die Adsorptionseigenschaften des Pd stärker, als dies bei Cu+Ni entsprechend der Fall ist.

Wenn die Adsorptionsenergien auch bei Au+Pd mit steigendem θ so stark abnehmen würden, wie es bei Ag+Pd be-

schrieben wurde, so sollte die Bestimmung von θ_0 nach dem Herausziehen der CO-bedeckten Elektrode aus dem Elektrolyten und anschließendem Spülen mit H_2O nicht mehr sinnvoll sein, da bei den geringen Adsorptionsenergien fast alles CO abgewaschen werden sollte. Jedoch ist selbst bei Au-Gehalten von mehr als 50% auch nach dem Spülen noch adsorbiertes CO zu finden. Die Ursachen für dieses Verhalten werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

6.4.2. Heterogenisierung der Oberfläche durch adsorbiertes CO

Für die Oxid-Reduktionsmaxima einer homogenen binären Legierung lassen sich meist experimentelle Bedingungen wählen, unter denen diese zu einem einzigen Maximum verschmelzen (127).

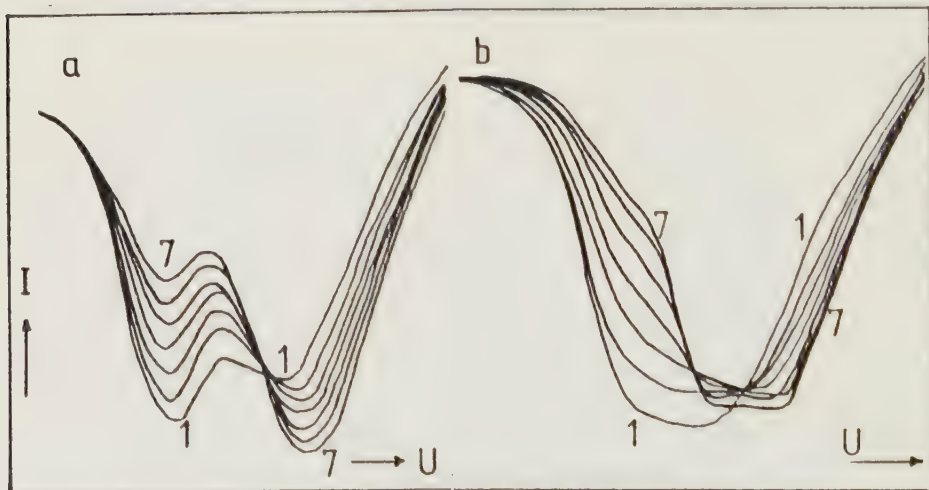


Abb. 46: O-Reduktionsmaxima an Au60-Pd (Voltammogramme von 0,3V bis 1,5V mit 40 V/s, 1M H_2SO_4)
a) CO-gesättigter Elektrolyt
b) N_2 -gesättigter Elektrolyt

In Abb. 46 sind die Reduktionsmaxima einer Legierung der Zusammensetzung Au60%-Pd gezeigt, wie sie in N_2 -gesättigtem (Abb.46b) und CO-gesättigtem (Abb.46a) Elektrolyten bei $v=40$ V/s und $U_B=1,5$ V erhalten wurden. Während bei N_2 -Bespülung tatsächlich nur ein Maximum auftritt, ist bei CO-Bespülung eine deutliche Aufspaltung zu erkennen. Die Reduktion eines nicht vollständig zu CO_2 oxidierten Zwischenproduktes, das stark adsorbiert wird, könnte zwar zu einer solchen Aufspaltung Anlaß geben, jedoch liegt U_B so weit im Anodischen, daß als Endprodukt der CO-Oxidation sicherlich nur CO_2 zu erwarten ist.

Eine andere Erklärung bietet sich an, wenn man bedenkt, daß an Pd adsorbiertes CO eine mehrfach koordinierte Form bevorzugt. Wenn die Beweglichkeit der Pd-Atome auf der Legierungs-Oberfläche auch bei Raumtemperatur genügend groß ist, so wäre eine Zusammenlagerung von diesen zu zweidimensionalen Oberflächenclustern denkbar. Diese würden einerseits eine höhere CO-Bindungsenergie auf Au-reichen Legierungen ermöglichen, andererseits aber zu einer Heterogenisierung der Oberfläche führen, wobei dann Pd-reiche neben Au-reichen Stellen vorliegen. Für diese CO-induzierte Heterogenität der Oberfläche spricht, daß sie auch bei den folgenden Zyklen, wenn kein CO mehr adsorbiert ist, bestehen bleibt. Die kontinuierliche Abnahme des kathodischeren Maximums in Abb.46a ist auf die im Sauren bevorzugte Auflösung von Pd zurückzuführen.

Mit dieser Annahme läßt sich auch die von Sokolova (134) beobachtete Sonderstellung von Au+Pd-Legierungen innerhalb der Reihe der Ib-Metall-Pd-Legierungen erklären: Das Verhältnis der Banden der einfach und der mehrfach koordinierten Form wird im IR-Spektrum einen bestimmten Wert nicht überschreiten, da dann die CO-induzierte

Agglomeration von Pd-Atomen auf der Oberfläche erfolgt. Als weiteres Indiz für diese Agglomeration kann ein plötzliches Ansteigen des θ_0/θ_{CO} -Verhältnisses mit einem Maximum bei Au80-Pd gewertet werden, wie es von Gerberich et al. (131) gefunden wurde. Da der CO-Bedeckungsgrad bei bevorzugter 'multisite'-Adsorption stärker als linear mit dem Goldgehalt abnehmen wird, könnte die Abnahme von θ_{CO} der Grund für dieses Verhalten sein.

Abb.47 zeigt, wie sich die Reduktionsmaxima bei Au60-Pd ändern, wenn das adsorbierte CO sofort oxidiert wird und wenn die Oxidation erst erfolgt, nachdem die Elektrode einen Tag in CO-gesättigter Lösung stehen gelassen wurde.

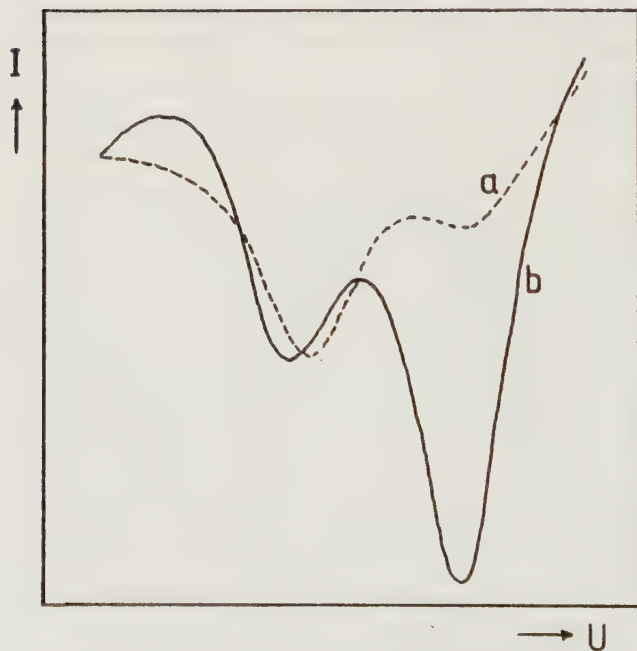


Abb.47: Änderung der O-Reduktionsmaxima an Au60-Pd nach Oxidation von adsorbiertem CO (1M H_2SO_4 , $v=0,1V/s$, $U_B=1,56V$)
a) 60s CO-Adsorption
b) 1Tag CO-Adsorption

Nach einem Tag ist eine Verschiebung des PdO-Maximums ins Negative zu beobachten. Dies ist nach dem bisher Gesagten zu erwarten und weist auf eine stärkere Agglomeration von Pd-Atomen auf der Oberfläche hin. Bemerkenswert ist jedoch die starke Zunahme des AuO-Maximums. Ein Grund hierfür ist wahrscheinlich im Mechanismus der CO-Oxidation an dieser Legierung zu suchen. Wie noch zu zeigen sein wird, reagiert CO auf den Legierungen vorzugsweise mit adsorbiertem Goldoxid. Wenn durch das adsorbierte CO Pd-reichere Regionen induziert werden, so ist dort die Zahl der Au-Pd-Kontakte verringert. Dann kann die Reaktion auch nach



ablaufen, so daß das im Hinlauf gebildete AuO nicht durch Reaktion verbraucht wird und im Rücklauf reduziert werden kann.

Bedeutsamer für das Anwachsen des AuO-Maximums könnte allerdings die Umlagerung von niedriger koordiniertem Pd zu höher koordiniertem CO sein. Da dann der CO-Bedeckungsgrad abnehmen müßte, würde wiederum weniger AuO durch Reaktion verbraucht. Leider lassen sich die Bedeckungsgrade auf der Au-reichen Seite nicht annähernd mit der gleichen Genauigkeit wie auf der Pd-reichen Seite ermitteln.

6.5. Untersuchungen von Pd-Filmen auf Gold

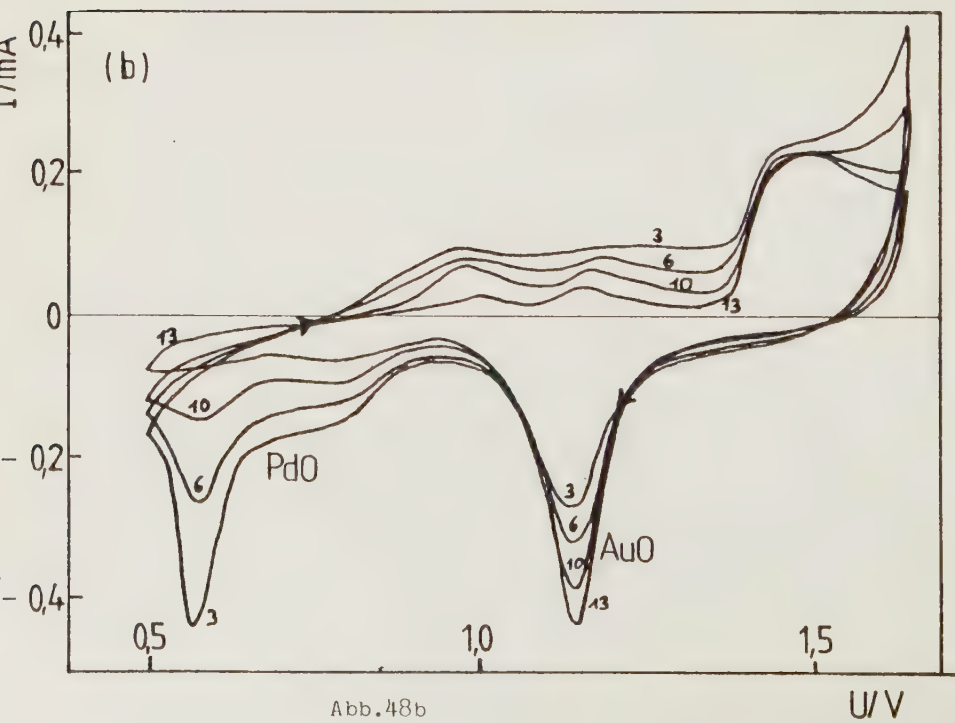
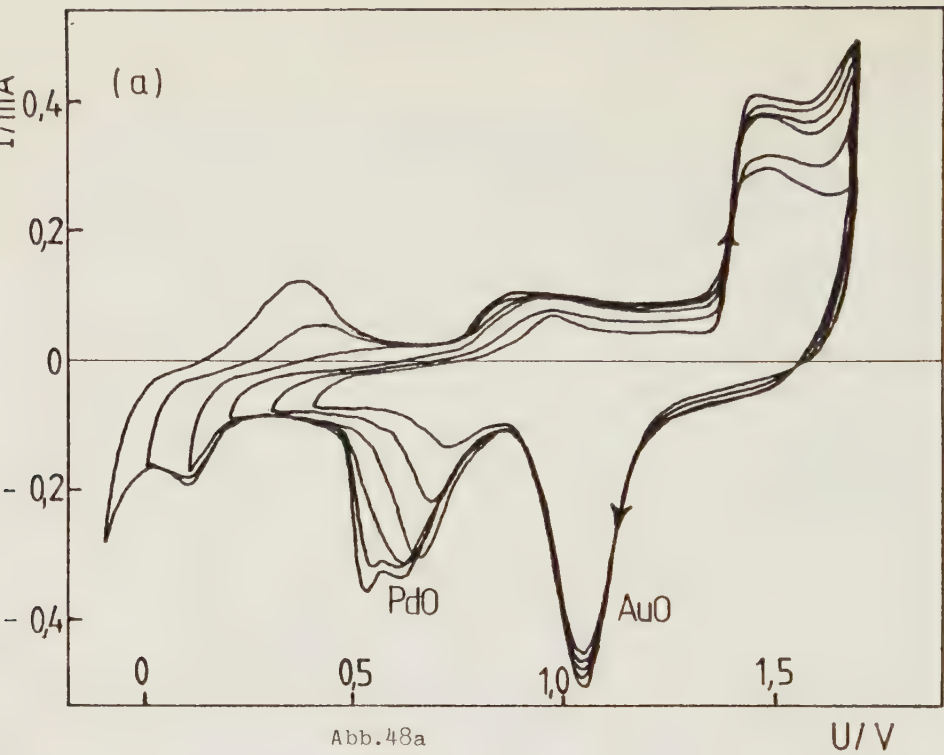
6.5.1. Abscheidung und Auflösung von Pd-Filmen

Da die Oberflächenzusammensetzung von Au+Pd-Legierungen über die Lage des PdO-Reduktionsmaximums leicht untersucht werden kann, sollte durch Abscheidung bekannter Mengen von Pd auf einer Goldelektrode oder durch Oxidation die Herstellung von Elektroden jeder beliebigen Oberflächenzusammensetzung möglich sein. Bei den Voltammogrammen der Abb.48a wurde das kathodische Umkehrpotential einer Au-Elektrode in 10^{-3}M Pd^{2+} -Lösung ständig weiter ins Negative gelegt. Man erkennt ein Anwachsen und eine kathodische Verschiebung des PdO-Maximums. Bei einem Anfangspotential $U_A = 0,0\text{V}$ spaltet sich das Reduktionsmaximum in zwei Spitzen auf. Die Lage dieser neuen Spitze bleibt bei noch negativerem U_A unverändert, wie dies auch bereits von Cadle (144) gefunden wurde. Die Verschiebung des Rücklaufmaximums verläuft offensichtlich nur so lange parallel zur abgeschiedenen Pd-Menge, bis die Pd-Bedeckung so hoch ist, daß vorwiegend Pd auf Pd abgeschieden wird. Das Reduktionspotential dieser zweiten Spitze ist mit dem Reduktionspotential des am reinen Pd gebildeten Oxids identisch. Die Oxidationsmaxima bei etwa $0,4\text{V}$ finden sich nur, wenn U_A zumindest $0,0\text{V}$ beträgt. Sie werden durch die Oxidation von Wasserstoff verursacht, der bei dem stark negativen U_A adsorbiert wurde.

Die Oxidation einer auf Gold abgeschiedenen Pd-Monoschicht zeigt dann, daß auch noch bei sehr geringer Bedeckung mit Pd ein Teil des Pd-Oxids beim Potential einer vollständig mit Pd bedeckten Oberfläche reduziert wird (Abb.48b). Die Oxidation erfolgt also offensichtlich über einen Inselmechanismus, indem im Pd-Film gebildete Löcher wachsen, bis schließlich alles Pd verschwunden

ist. Dies zeigt, daß die Herstellung von homogenen Oberflächen definierter Zusammensetzung nur durch Abscheidung, nicht aber durch gezielte Wiederauflösung bestimmter Pd-Mengen möglich ist.

- Abb.48: a) Abscheidung von Pd auf Au-Elektroden bei stetig weiter ins Negative gelegtem kathodischem Umkehrpotential ($1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3}\text{M Pd}^{2+}$, $v=0,2\text{V/s}$)
b) Oxidation eines auf einer Au-Elektrode abgeschiedenen Pd-Films. Änderung der Voltammogramme mit der Zyklenzahl. ($1\text{M H}_2\text{SO}_4$, $v=0,2\text{V/s}$)



6.5.2. Legierungsbildung bei der Abscheidung von Pd

Vergleicht man die Oxidation von Pd, das auf einer Au-Elektrode abgeschieden wurde, mit der entsprechenden Oxidation von Pt, so ist im kathodischen Rücklauf keine Reduktion von Pt-Oxid zu erkennen; Pd-Oxide werden dagegen auch noch während der folgenden Durchläufe reduziert, was eine unvollständige Wiederauflösung des abgeschiedenen Pd anzeigt (Abb.49).

Abb.49: Oxidation von abgeschiedenem Metall auf einer rotierenden Scheibenelektrode (Zyklen 1 mit 3, $v=2V/s$, $1M H_2SO_4$)

- a) Palladium
- b) Platin

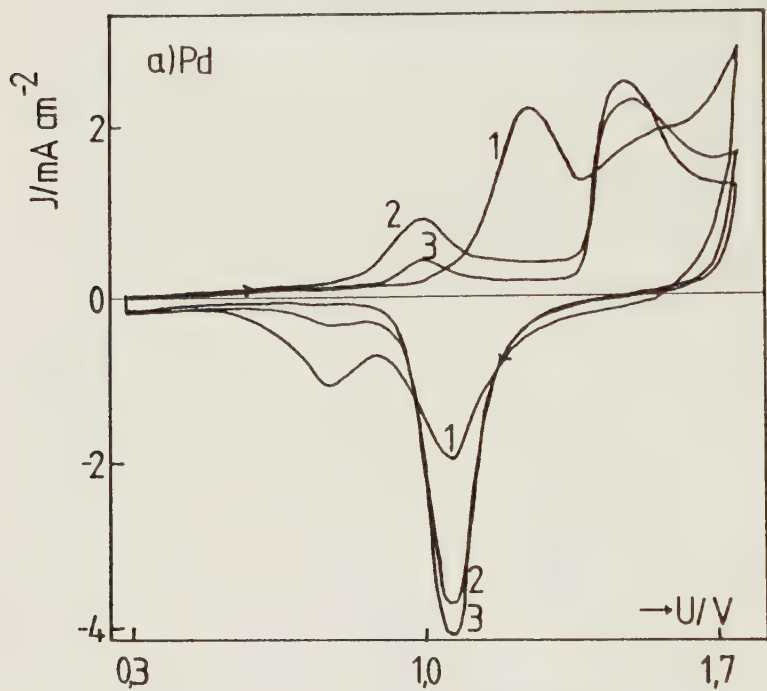


Abb. 49a

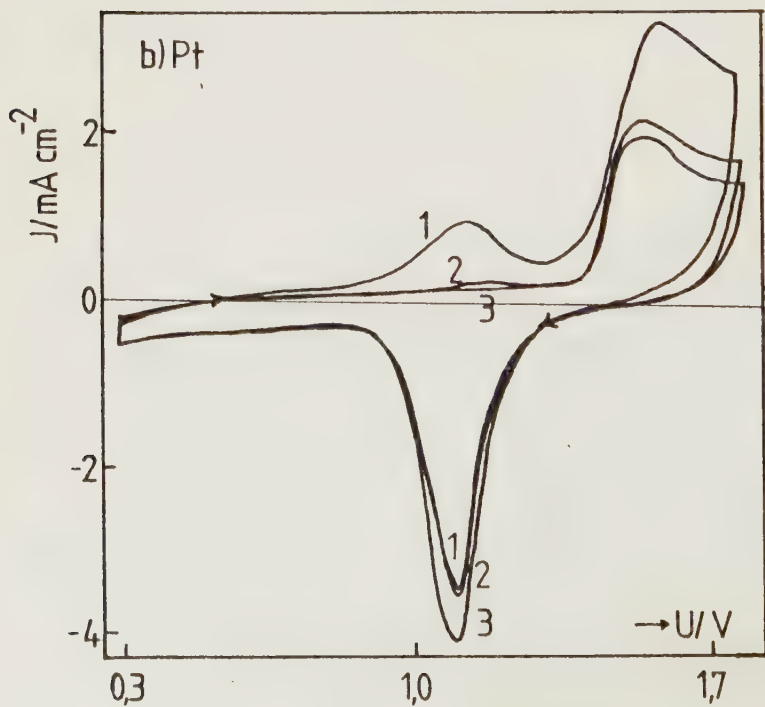


Abb. 49b

Um zu überprüfen, ob die Pd-Oxidation während der folgenden Zyklen auf unvollständige Oxidation im ersten Durchlauf oder auf eine Nachlieferung von Pd aus der Volumenphase zurückzuführen war, wurde die Goldelektrode einige Tage im 10^{-2}M Pd^{2+} -Lösung stehen gelassen. Danach wurde gründlich gespült und in $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ so lange oxidiert, bis das Voltammogramm eine Pd-freie Oberfläche einer Goldelektrode anzeigte. Jetzt wurde die Elektrode wieder herausgenommen, gespült und über Nacht in frischer H_2SO_4 belassen. Am nächsten Tag wurden alle 20s zwei aufeinanderfolgende Voltammogramme aufgenommen, von denen der erste und zweite, sowie der sechste und siebente Zyklus in Abb.50 zu sehen sind. Aus diesen ist ersichtlich, daß die Nachlieferung von Pd aus der Volumenphase der Elektroden erfolgen muß. Überdies muß dies ein ziemlich rascher Vorgang sein, da die Höhe des Pd-Maximums im ersten und im siebten Zyklus fast gleich ist.

Abb.50: Oxidation von Pd, welches sich aus der Volumenphase einer vorbehandelten Goldelektrode angereichert hatte ($1\text{M H}_2\text{SO}_4$, $v=2\text{V/s}$)
a) erster und zweiter
b) sechster und siebenter Zyklus

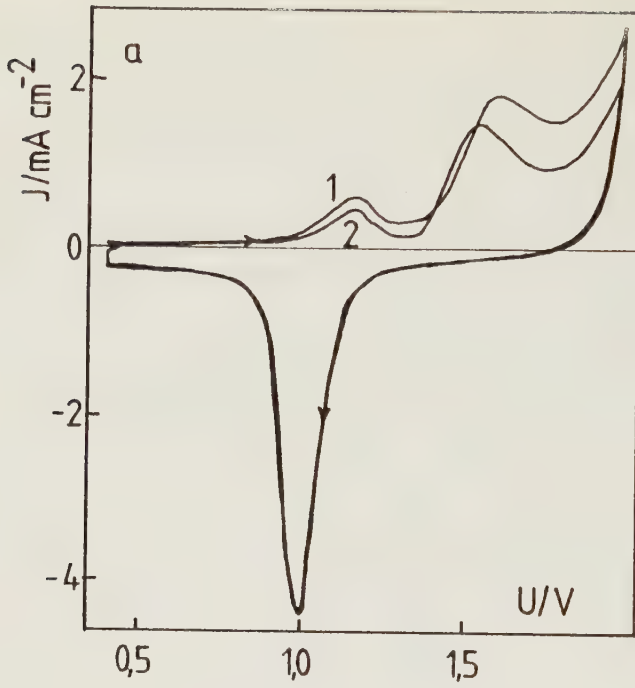


Abb. 50a

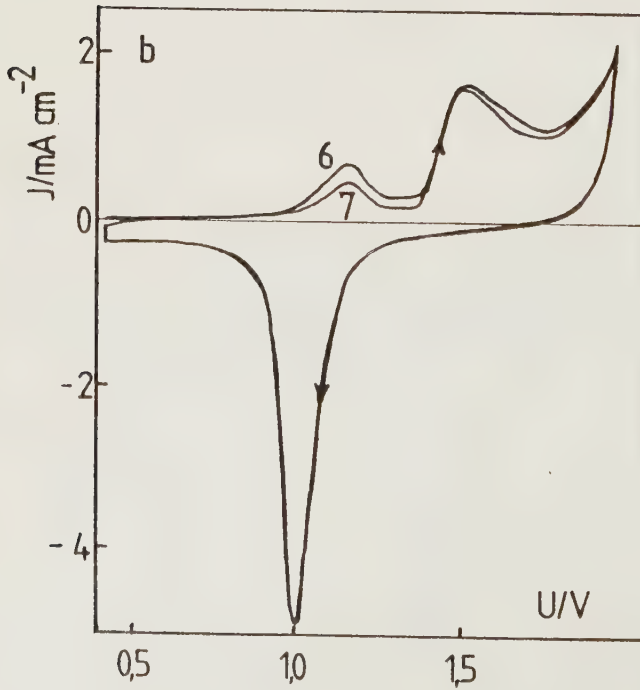


Abb. 50b

6.5.3. Gleichgewichtsbedeckung mit Pd

Da die durch Diffusion aus der Volumenphase erzielbare Pd-Bedeckung immer nur etwa denselben Wert erreichte, schien dieser einen Gleichgewichtswert zwischen Absorption und Adsorption von Pd darzustellen. Um dies näher zu untersuchen, wurde Pd während verschiedener Zeiten bei einem Potential abgeschieden, das zwar die Abscheidung von Monoschichten, nicht aber die Abscheidung dickerer Pd-Schichten auf der Goldelektrode erlaubte. Diese sogenannte 'underpotential deposition' ist stets dann zu beobachten, wenn die Wechselwirkung zwischen dem abzuscheidenden Metall und dem Substrat größer ist, als die (attraktive) Wechselwirkung der abgeschiedenen Metallatome untereinander. Aus Abb.51 erkennt man, daß nach Erreichen eines Grenzwertes die Höhe des Pd-Oxidationsmaximums nicht weiter zunimmt, sondern daß das Maximum lediglich zu etwas höherem Potential verschoben wird.

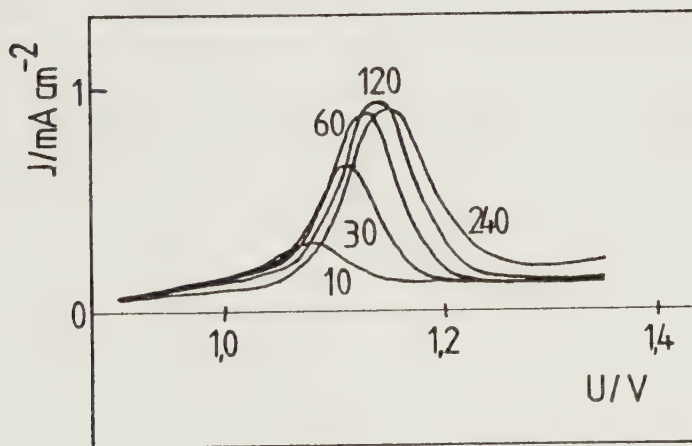


Abb.51: Oxidation von auf einer Au-Elektrode abgeschiedenem Pd nach verschiedenen Abscheidungszeiten (Abscheidungspotential 0,90V, t in s)

Die diesem Grenzwert zustrebende Bedeckung stellt vermutlich die oben erwähnte Gleichgewichtsbedeckung dar.

6.5.4. Zeitliche Änderung der oxidierbaren Pd-Menge

Die Zeit, nach der die Wiederauflösung der abgeschiedenen Pd-Menge vorgenommen wird, hat einen großen Einfluß auf die Größe der oxidierbaren Pd-Menge, da sich inzwischen ein Teil davon durch Diffusion ins Innere der Elektrode der Bestimmung entziehen kann. Die Kurven der Abb. 52 zeigen die Abhängigkeit der differentiellen Kapazität C_d vom Potential, wobei die verwendeten Voltgeschwindigkeiten zwischen 0,16 mV/s und 2 mV/s variiert wurden. Bei den langsameren v ist eine Abnahme der oxidierbaren Pd-Menge zu erkennen, die besonders stark im Bereich bis 1,0V auftritt. Diese Befunde stehen in Einklang mit der Beobachtung, daß nur im ersten Zyklus einer Reihe aufeinanderfolgender Voltammogramme mit höheren v eine anodische Verschiebung des Pd-Oxidationsmaximums zu sehen ist. Dies läßt sich durch den Übergang eines adsorbierten Atoms in eine energetisch günstigere, teilweise dermasorbierte, Position erklären. Die Zeit, die zur Vorbereitung eines Experiments benötigt wird, reicht hierzu offensichtlich völlig aus.

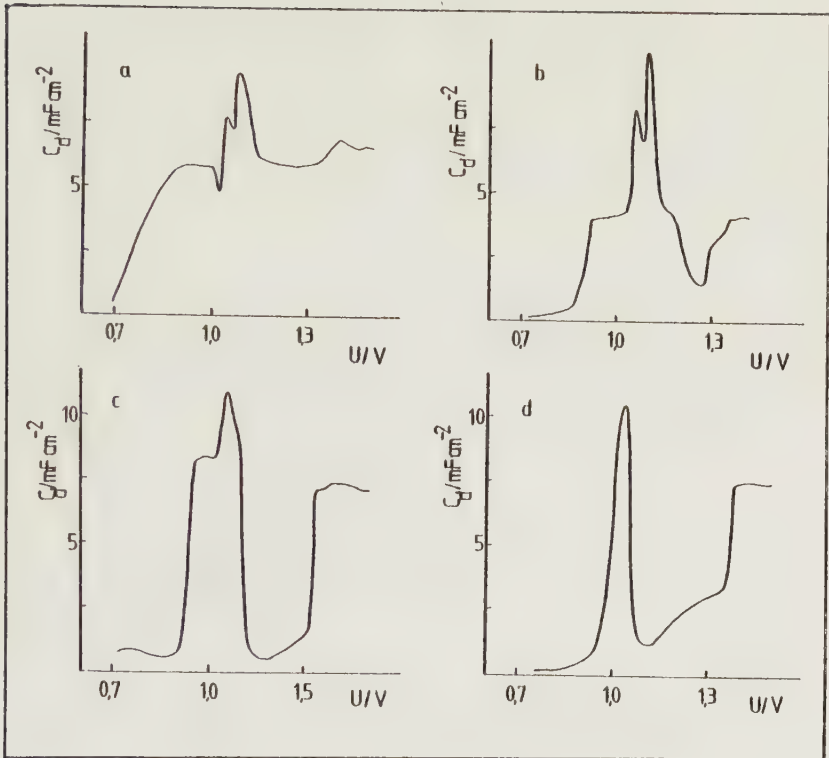


Abb.52: Differentielle Kapazität C_d der Oxidation von abgeschiedenem Pd auf Goldelektroden als Funktion des Potentials. Abscheidung von Pd aus einer $0,8 \times 10^{-3} \text{ M Pd}^{2+}$ -Lösung bei 0,58V für 120s.
a) $v = 2 \text{ mV/s}$ b) $v = 1 \text{ mV/s}$ c) $v = 0,33 \text{ mV/s}$
d) $v = 0,16 \text{ mV/s}$

6.5.5. Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Pd in Au

Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Pd in Au wurde auf ähnliche Weise wie von Schultze et al. (145) vorgenommen. Dazu wurde der kathodische Ladungsumsatz Q_r bei bestimmten Potentialwerten im 'underpotential'-Bereich als Funktion der Zeit gemessen. Q_r läßt sich hier in

$$Q_r = Q_{r,ad} + Q_{r,abs} \quad (35)$$

aufspalten, da ein Teil stets an der Oberfläche adsorbiert bleiben wird. $Q_{r,abs}$ enthält den Diffusionskoeffizienten D , der einer Auftragung von Q_r gegen $t^{1/2}$ gemäß

$$Q_r = Q_{r,ad} + Q_1 t^{1/2} \quad (36)$$

entnommen werden kann.

Dabei gilt:

$$Q_1 = 2F c_0 (D/\pi)^{1/2} \quad (37)$$

Die Auftragung ist in Abb. 53 bei verschiedenen Potentialen wiedergegeben. Im 'underpotential'-Bereich bei $U > 0,84V$ werden fast durchwegs Geraden erhalten. Bei $U < 0,84V$ werden die Abweichungen stärker, da hier die Abscheidung von Pd wesentlich schneller als die Diffusion von Pd ins Elektrodeninnere verläuft. Die Größe von D hängt stark vom Potential ab, während $Q_{r,ad}$, welches durch Extrapolation gegen $t^{1/2}=0$ zugänglich ist, einen konstanten Wert von $150 \mu C/cm$ besitzt. Nimmt man die Elektrosorptionsvalenz des Pd als $\gamma=2$, so benötigt man für die Abscheidung einer Monoschicht Pd auf polykristallinem Au eine Ladungsmenge von $368 \mu C/cm^2$, wenn man

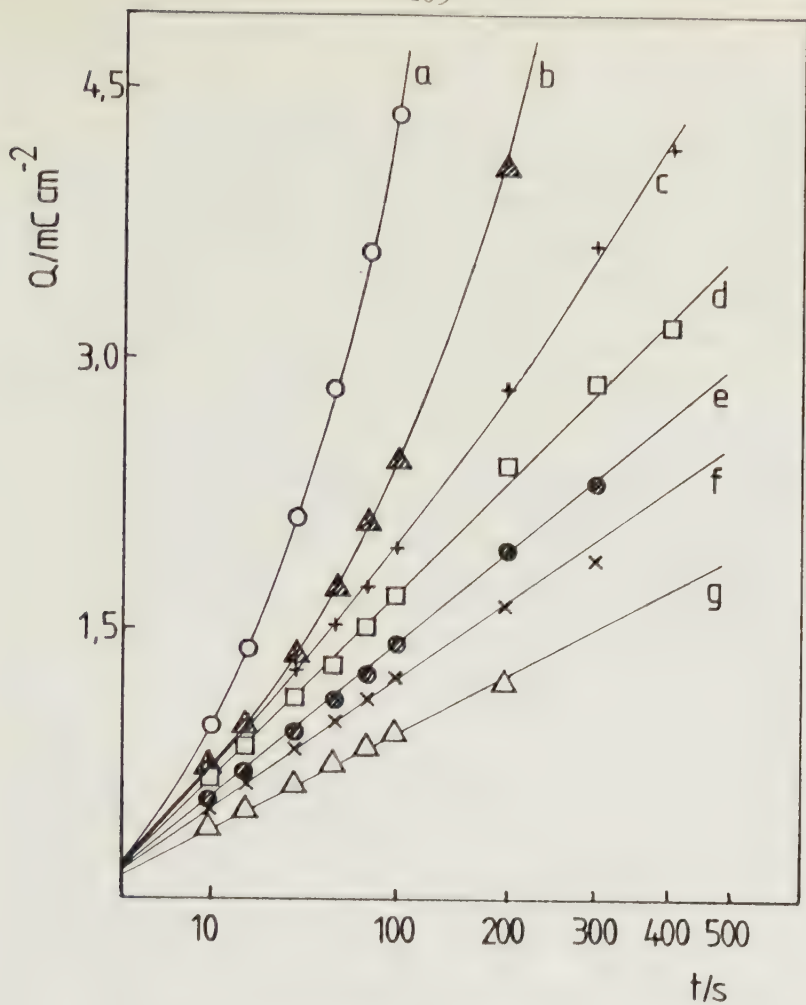


Abb.53: Änderung des kathodischen Ladungsumsatzes bei der Abscheidung und Legierungsbildung von Pd auf Au als Funktion der Zeit.
Abscheidungsopotiale bei
a) 0,70V b) 0,80V c) 0,84V d) 0,88V e) 0,90V
f) 0,92V g) 0,94V

den Mittelwert der drei niedrigst indizierten Au-Einkristallflächen heranzieht. Bei Berücksichtigung des experimentellen Rauigkeitsfaktors von 1,3 erhält man einen Bedeckungsgrad von 0,31, was größenordnungsmäßig gut mit dem aus Abb. 51 zu entnehmenden Wert übereinstimmt. c_o errechnet man bei Berücksichtigung von θ_{Pd} aus dem Atomvolumen des Pd. Sein Wert steht für eine Oberflächenkonzentration des Pd. Bei 0,90V wird mit $c_o = 0,035 \text{ mol/cm}^2$ ein Diffusionskoeffizient von $1,4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ erhalten. Bei höherem Potential nimmt D wegen der großen Potentialabhängigkeit von Q_1 ab, so daß bei 0,94V D nur noch $4,5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ beträgt. Bei längeren Polarisationszeiten als 600s treten Abweichungen auf, die auf eine langsamere Geschwindigkeit der Legierungsbildung deuten.

6.5.6. Diskussion des hohen Wertes für D

Normalerweise sind die Diffusionskoeffizienten bei Festkörperreaktionen bei Raumtemperatur sehr niedrig (etwa $10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$), so daß eine Legierungsbildung, wenn überhaupt, nur sehr langsam ablaufen wird. In Anbetracht der ziemlich hohen Schmelzpunkte von Au und Pd sind hier die Diffusionskoeffizienten von Pd in Au sehr hoch. Frühere Untersuchungen der Diffusion von Pd in Au wurden meist bei höheren Temperaturen vorgenommen (146-149). Bei 350°C wurde D zu $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ bestimmt (146), wobei D mit abnehmendem Pd-Gehalt schnell zunahm. Einen interessanten Befund lieferten Boyko et al. (147), die ein Ansteigen von D bis auf $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ beobachteten, als sie sehr dünne Pd-reiche Filme von Au+Pd-Legierungen untersuchten. Zu diesem Anstieg von D dürfte vor allem eine hohe Dichte von Fehlern innerhalb der dünnen Filme beitragen, so daß die Diffusion eher über fehlgeordnete Stellen als über die intakte Volumenphase ablaufen sollte.

Kürzlich wurde allerdings auch von einer Legierungsbildung bei Raumtemperatur berichtet, als Pd auf Au(111) abgeschieden wurde (150). Die Autoren machten für die Erhöhung von D Verzerrungen des Gitters verantwortlich, deren Ausmaß durch die Legierungsbildung verringert werden sollte. Dies zeigt, daß sich der hohe, elektrochemisch bestimmte Diffusionskoeffizient nicht allein auf Diffusion an Fehlstellen zurückführen läßt.

Wenn Pd-Atome innerhalb einer massiven Au-Elektrode auch bei Raumtemperatur gut beweglich sind, dann gilt dies sicherlich auch für die Diffusion an der Oberfläche. So wird verständlich, daß bereits geringe energetische Unterschiede, wie sie durch die CO-Adsorption auf der Oberfläche induziert werden, ausreichen, um die beobachtete Agglomeration von Pd-Atomen zu bewirken.

7. Die Oxidation von CO an Palladium

7.1. Literaturübersicht von Gasphasenergebnissen

Die Oxidation von CO an Pd-Einkristallen wurde, wie eingangs erwähnt, schon vielfach in Hochvakuumapparaturen untersucht. Die dabei an der Oberfläche ablaufenden Teilschritte konnten so weit analysiert werden, daß diese Reaktion heute einen der bestbekannten heterogen katalysierten Vorgänge darstellt. Von den wichtigsten Resultaten dieser Gasphasenmessungen seien die folgenden kurz aufgeführt:

- Bei der Ko-Adsorption von CO und O₂ bilden sich auf der Oberfläche Domänen von adsorbiertem Sauerstoff und adsorbiertem CO (151). Diese lassen auf eine repulsive Wechselwirkung zwischen O_{ad} und CO_{ad} schließen. Dabei ist die zeitliche Aufeinanderfolge des Gaszutritts von großer Bedeutung: Eine mit CO bedeckte Oberfläche ist nicht mehr in der Lage, zusätzlichen Sauerstoff zu adsorbieren, sobald θ_{CO} größer als 0,33 ist. Dagegen nimmt eine mit O_{ad} bis zur Sättigung belegte Oberfläche noch CO auf, wobei sich die ursprüngliche O₂x2-Struktur in eine O- $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$ -Struktur umwandelt. Dabei steigt der lokale O-Bedeckungsgrad von 0,25 auf 0,33. Das zusätzlich adsorbierte CO bildet ebenfalls eine lokale $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$ -Struktur aus. Bei tiefen Temperaturen lassen sich sogar Domänen von gemischten O+CO-2x1-Strukturen erzeugen, die allerdings noch unterhalb Raumtemperatur spontan CO₂ erzeugen (Abb.54)

- Die Oxidation erfolgt stets über einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. Dies geht zweifelsfrei aus den Ergebnissen von Molekularstrahlexperimenten (38) hervor. Durch die Kompression der O_{ad}-Schicht bei nachfolgender CO-Adsorption sinkt die Aktivierungsenergie des LH-Mechanismus von 25 kcal/mol auf 14 kcal/mol ab. Bei höhe-

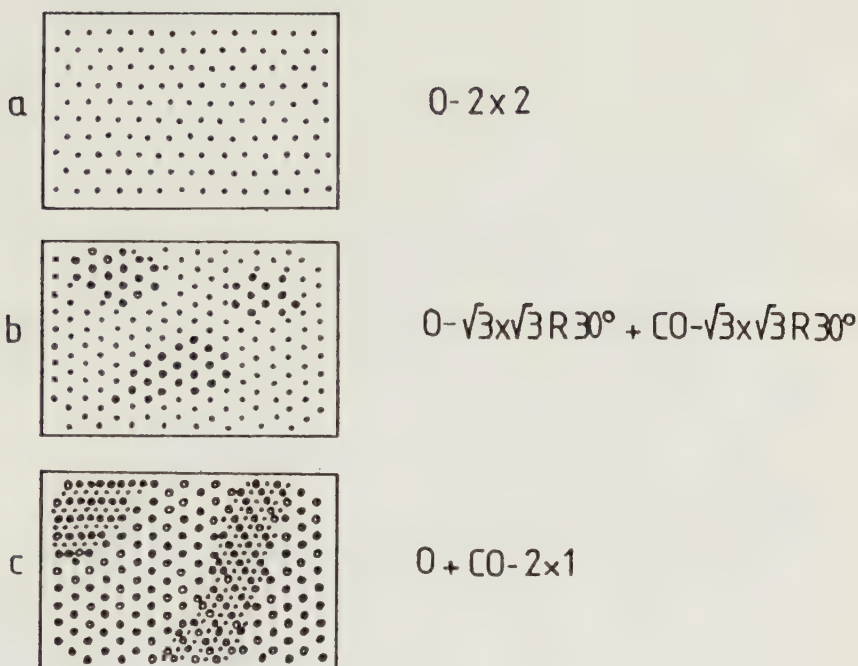


Abb.54: Strukturelle Umwandlungen einer O-gesättigten Oberfläche, die anschließend einer CO-Atmosphäre ausgesetzt wurde (nach 151)

- a) $0-2 \times 2$ -Struktur ($\theta_{\text{CO}}=0, \theta_0=0,25$)
- b) Domänen der 0- und $\text{CO}-\sqrt{3}$ -Strukturen (lokale θ_0 und θ_{CO} jeweils 0,33)
- c) Domänen der $0+\text{CO}-2 \times 1$ - 'Misch'-Struktur (lokale θ_0 und θ_{CO} jeweils 0,5) und CO-Domänen ($\theta_{\text{CO}} = 0,33$)

ren θ_{CO} wirkt sich CO auf die Oxidation hemmend aus, was zu einem , auch bereits früher gefundenen (153) Geschwindigkeitsgesetz der Form

$$r = k p_{O_2} / p_{CO} \quad (38)$$

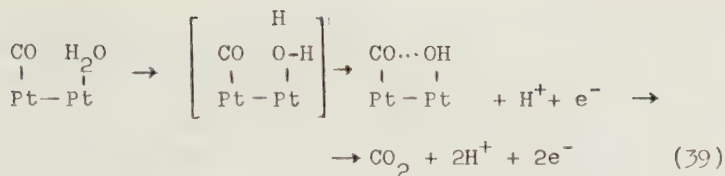
führt.

- Gasförmiges CO kann adsorbiertes CO bereits bei Raumtemperatur ziemlich schnell verdrängen, wobei eine Beziehung erster Ordnung gilt. Dies wurde durch eine Studie mit ^{13}CO und ^{12}CO massenspektrometrisch nachgewiesen (154).

7.2. Frühere elektrochemische Arbeiten

Im Vergleich zu den Vorgängen bei der Oxidation von CO in der Gasphase ist über die elektrochemische Oxidation trotz ihrer erheblichen praktischen Bedeutung nur relativ wenig bekannt. Stonehart (46) bestimmte den Tafel'schen b-Faktor im Säuren zu $b=126mV$ und im Alkalischen zu $b=95,5mV$. Breiter beobachtete bei der CO-Oxidation erst bei Potentialen oberhalb von 0,9V eine merkliche O-Bedeckung (45). Bei $\theta_{CO}=0,5$ erhielt er an glattem, polykristallinem Pd einen Tafel'schen b-Faktor von 58mV und schloß durch Vergleich mit den an glattem und platinisiertem Pt erhaltenen Werten von 76mV bzw. 70mV (155,156) auf einen ähnlichen Reaktionsverlauf an den beiden Metallen.

Frühere Untersuchungen der elektrochemischen CO-Oxidation wurden vornehmlich an Pt-Elektroden vorgenommen. Dabei stellte Gilman einen mit 'reactant pair' bezeichneten Mechanismus auf, wonach zur Oxidation des CO benachbart adsorbierte H_2O -Moleküle benötigt werden:



Im Gegensatz hierzu plädierten Warner und Schuldiner (161) für einen Mechanismus, wonach die Pt-Oberfläche vorher oxidiert werden mußte und erst durch Reaktion des gebildeten Oxids mit dem CO das Reaktionsprodukt entstehen sollte:



Der 'reactant-pair'-Mechanismus entspricht im wesentlichen dem für die Gasphase formulierten Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, während der Verlauf nach Warner und Schuldiner dem Eley-Rideal-Mechanismus ähnlich ist.

7.3. Ergebnisse

7.3.1. Übersicht und Einteilung

Bei der Untersuchung der CO-Oxidation an Pd lassen sich die Konzentrationen der Reaktanten CO und O₂ über die jeweiligen Drücke problemlos einstellen, sofern es sich um Gasphasenmessungen handelt. Bei elektrochemischen Untersuchungen ist die Bedeckung der Elektrode mit Sauerstoff über das Potential noch einigermaßen gut regelbar, dagegen läßt sich die effektive CO-Konzentration an der Oberfläche nur schwer in definierter Weise beeinflussen. Eine Möglichkeit bietet hier die Verwendung rotierender Scheibenelektroden, mit deren Hilfe sich ein definierter Diffusionsgrenzstrom einstellen läßt. Diese Methode verspricht aber nur in Bereichen, wo die CO-

Diffusion bestimmend ist, neue Aufschlüsse. Deshalb wird im Folgenden nur zwischen Messungen, wo CO-Nachdiffusion möglich ist und wo sie ausgeschlossen ist, unterschieden. Diese Fälle sind experimentell leicht zu handhaben da, wie schon gezeigt wurde, beim Spülen einer CO-bedeckten Elektrode und anschließender Oxidation in CO-freier Lösung fast kein adsorbiertes CO verlorengeht.

In Abb.55 ist die Potentialabhängigkeit der differentiellen Kapazität der Oxidation von CO an Pd in CO-gesättigter, und nach erneuter Adsorption und Spülen in CO-freier 1M H_2SO_4 gezeigt:

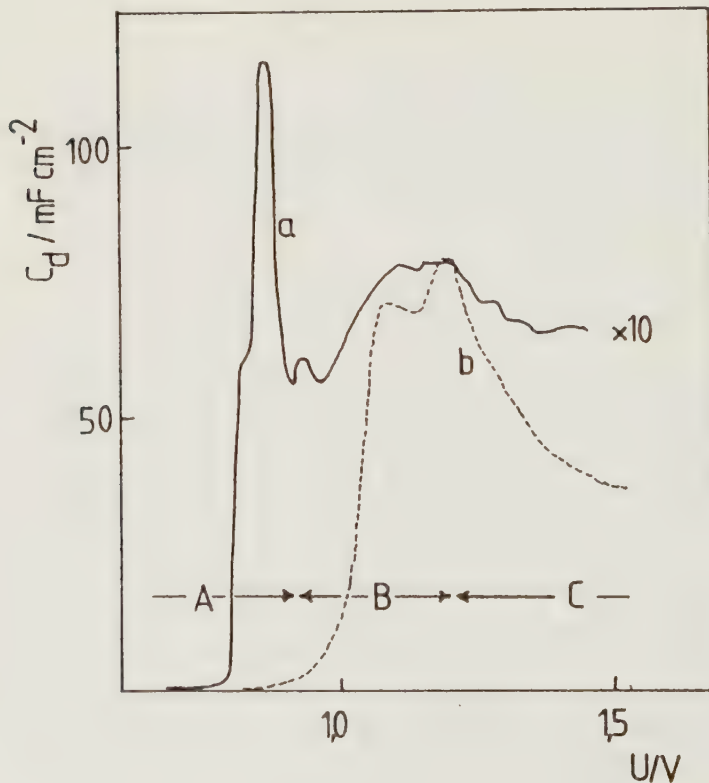


Abb.55: Potentialabhängigkeit der Differentiellen Kapazität der Oxidation von CO an Pd und Einteilung in Bereiche
a) mit Spülen , b) ohne Spülen

Ohne Spülen ist der Beginn der Oxidation um etwa 0,1V, der Beginn des maximalen Stromanstiegs sogar um 0,25V positiv verschoben. Das erste steile Maximum fehlt hier völlig, dagegen ist der Gesamtumsatz um den Faktor 10 größer. Zur Erleichterung der Diskussion werden nun beide Kurven in drei Abschnitte unterteilt:

Abschnitt A erstreckt sich bis $U=0,9V$, wo $\theta_{CO} \gg \theta_O$ (vgl. Abschnitt 5.2.4.). Im Bereich B steigt der CO-Umsatz bis zum Maximum bei 1,2V. Hier sind θ_{CO} und θ_O von vergleichbarer Größe. Bei $U=1,2V$ beginnt Bereich C, für den die Abnahme des CO-Oxidationsstroms kennzeichnend ist und wo $\theta_O \gg \theta_{CO}$ gilt. Für jeden Abschnitt wird der Einfluß der CO-Nachdiffusion auf das Reaktionsverhalten gesondert betrachtet.

7.3.2. $\theta_O < 0,1$, CO-Nachdiffusion möglich

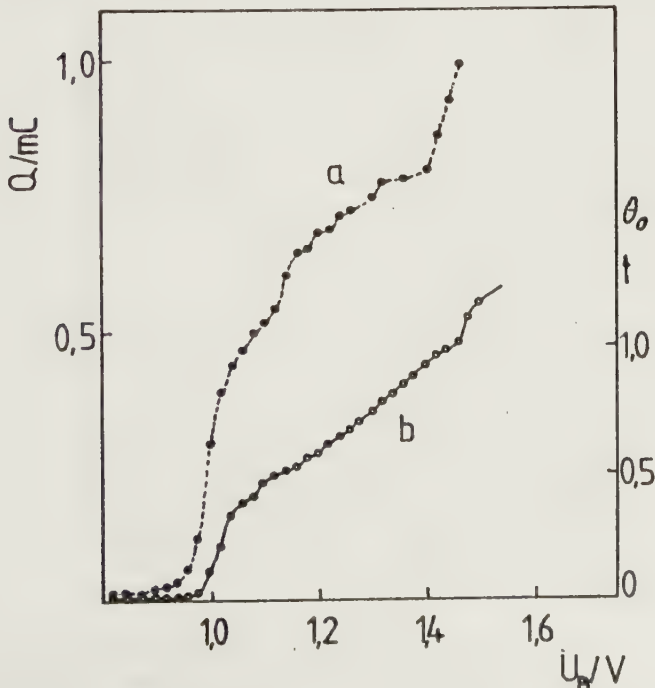


Abb.56: Ladungsumsätze der CO-Oxidation an Pd bei steigendem U_B (1M H_2SO_4 + CO, $v=0,2$ V/s)
a) Q_a^{CO} - Abhängigkeit b) Zunahme von θ_O

Aus Abb.56 ist zu ersehen, daß der anodische Umsatz Q_a^{CO} stark in dem Bereich zunimmt, wo auch θ_0 auf etwa 0,4 ansteigt. Bis $U_B=1,0\text{V}$ läßt sich im Rücklauf nur wenig Oxid reduzieren. Bei der Bildung der Pd-Oxide (vgl.Abschnitt 5.2.4.) wurde in diesem Bereich die Bildung einer PdOH-Spezies diskutiert. Diese Spezies ist sicherlich sehr reaktiv und reagiert mit CO sofort weiter. Obwohl CO_{ad} die Bildung von Pd-Oxiden hemmt, ist die Bildungsgeschwindigkeit dieser Oxidspezies bei Potentialen oberhalb 0,9V immerhin hoch genug, um einen kleinen stationären Strom zuzulassen. Dabei wächst die umgesetzte Menge linear mit der Zeit (Abb.57).

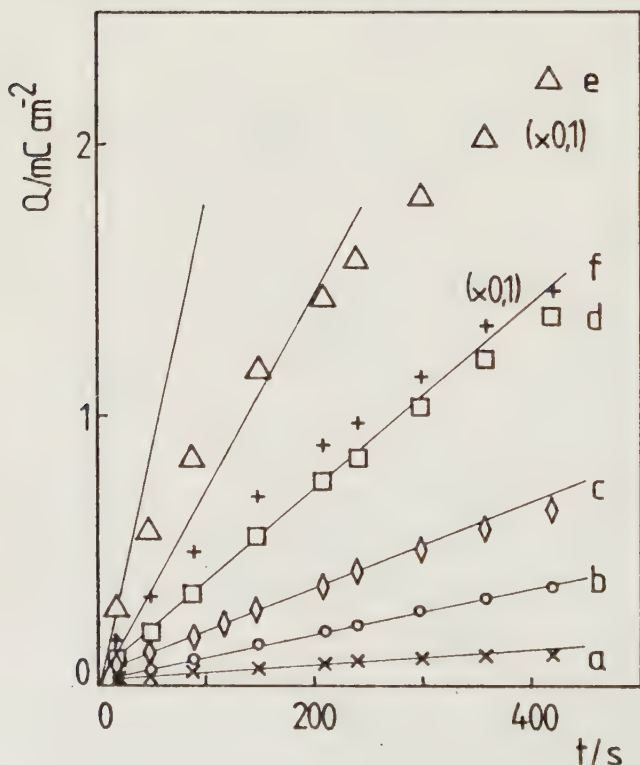


Abb.57: Ladungsumsatz bei der stationären CO-Oxidation an Pd-Elektroden als Funktion der Zeit (1M H_2SO_4)
a) $U = 0,96\text{V}$ b) $U = 0,98\text{V}$ c) $U = 1,00\text{V}$
d) $U = 1,04\text{V}$ e) $U = 1,20\text{V}$ f) $U = 1,50\text{V}$

Aus dem mit der O-Bedeckung stark ansteigenden Gesamtumsatz der Oxidation läßt sich schließen, daß für diesen Bereich

$$r \propto \theta_0 \text{ (bzw. } \theta_{OH}) \quad (42)$$

gilt. Für höhere Potentiale weichen die Werte in Abb.57 immer mehr von der durch den Ursprung gelegten Geraden ab, was die mit steigendem θ_0 zunehmende Diffusionskontrolle der Reaktion anzeigt.

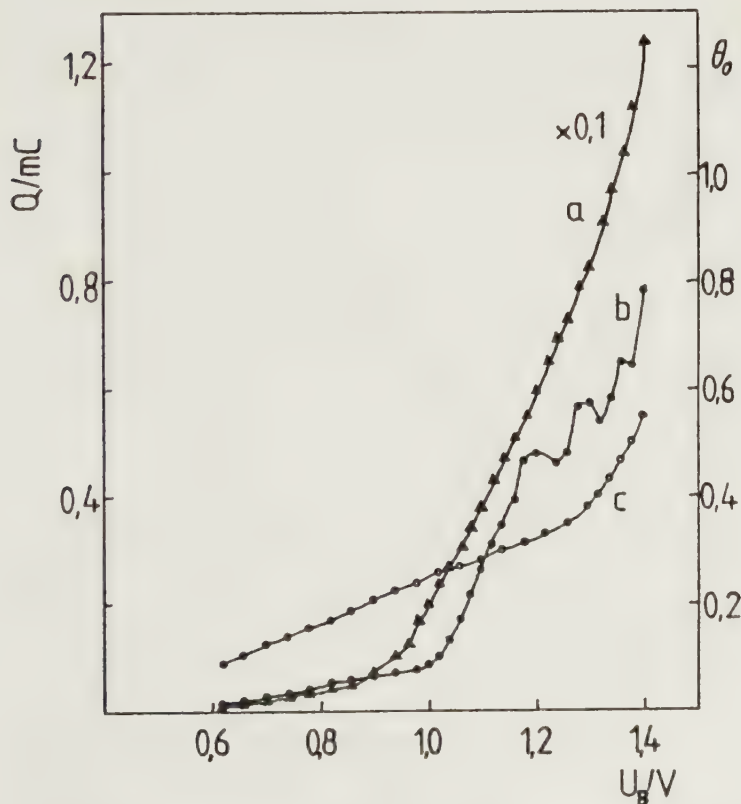


Abb.58: Ladungsumsätze bei der CO-Oxidation an Pd als Funktion von U_B (0,1M K_2SO_4)
a) Q_{CO}^{CO} -Abhängigkeit b) Q_{CO}^{O} -Abhängigkeit
c) Q_{CO}^{O} -Abhängigkeit in CO-freier Lösung

In neutraler Lösung ($0,1\text{M K}_2\text{SO}_4$) ist die Bedekung mit Oxid bei gleichem Potential größer. Bis etwa $1,0\text{V}$ läßt sich im CO -haltigen Elektrolyten nur wenig Oxid reduzieren. θ_0 steigt hier nicht, wie in CO -freier Lösung linear (Kurve c in Abb.58), sondern zuerst langsam und dann plötzlich stark an (Kurve b). Hier wird wieder die vergiftende Wirkung des CO_{ad} auf die Oxidbildungsreaktion am Pd deutlich. Der starke Anstieg des Oxidationsstroms folgt in etwa dem Verlauf von θ_0 , was zeigt, daß die Geschwindigkeit der Reaktion durch die der Oxidbildung bestimmt ist.

7.3.3. $\theta_0 < 0,1$, keine CO -Nachdiffusion möglich

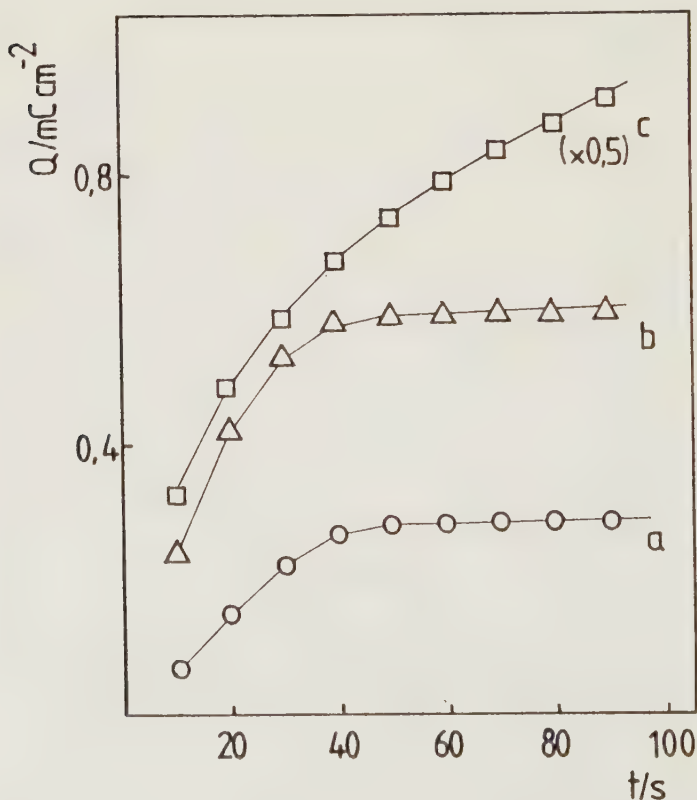


Abb.59: Ladungsumsätze bei der Oxidation von CO_{ad} auf Pd-Elektroden (nach Spülen, $1\text{M H}_2\text{SO}_4$)
a) $U = 0,82\text{V}$ b) $U = 0,86\text{V}$ c) $U = 1,20\text{V}$

Kurve a in Abb.55 weist bei 0,9V ein deutliches Maximum auf, das in Abschnitt 4.3.3. auf die Oxidation von linear koordiniertem CO zurückgeführt wurde. Wenn die CO-Nachdiffusion ausgeschlossen ist, so zeigt der Verlauf der Q-t-Kurven (Abb.59) daß nach der Aboxidation einer bestimmten CO-Menge kein weiterer Strom fließt. Bei höherem Potential ist dann jedoch ein ständiger Stromfluß zu beobachten. Da bei U=1,2V die Oxidation des Substrats eine stärkere Rolle spielt, findet sich hier kein Grenzwert für die umgesetzte Ladung.

Wie in der Gasphase, so ist auch beim elektrochemischen System molekularer Sauerstoff nicht in der Lage, mit CO_{ad} zu reagieren. Dies wurde durch Stehenlassen einer mit CO bedeckten Elektrode in O_2 -gesättigtem Elektrolyten überprüft, was keinerlei Auswirkung auf die adsorbierte CO-Menge hatte.

Für den Mechanismus der Oxidation kommt bei Ausschluß der CO-Nachdiffusion der Warner-Schuldiner-Mechanismus nicht in Frage. Das fest an der Elektrode haftende CO muß folglich über einen 'reactant pair'-Mechanismus entfernt werden. Für die weitere Untersuchung des Reaktionsverlaufs gilt es nun, die Bildung der Oxidspezies auf der CO-bedeckten Oberfläche näher zu untersuchen.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Bildung eines Anodenfilms kann die Auflösung des Metalls, das Wachstum der gebildeten Keime oder die Stromleitung durch die Elektrolytlösung oder den äußeren Regelkreis sein. Bei Keimbildung und Wachstum einer neuen Oxidphase auf der Oberfläche erhält man für den Strom den Ausdruck:

$$I = \int_0^t f_1(u) \left(\frac{df_2}{dt} \right)_{t=t-u} du \quad (43)$$

wobei $f_1(u)$ das Wachstumsgesetz für einen

bestimmten Keim wiedergibt (162,163). $(df_2/dt)_{t=t-u}$ beschreibt die Zahl der Zentren eines bestimmten Alters u zur Zeit t , die durch das Keimbildungsgesetz $N=f_2(t)$ bestimmt wird. Durch das zweidimensionale Wachstum an einem einzigen Keim wird ein Strom der Größe

$$I = nFkS = 2\pi FMk^2 hu/\rho \quad (44)$$

hervorgerufen, wobei S die Mantelfläche eines Zylinders der Höhe h zur Zeit u , M/ρ das Molvolumen der gebildeten Phase und k die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers bezeichnen. Für ein Keimbildungsgesetz 1.Ordnung erhält man

$$N = N_0((1-\exp(-At))) \quad (45)$$

wobei N_0 die Gesamtzahl der möglichen Keime und A die Keimbildungskonstante angeben. Durch Einsetzen von Gl.44 und Gl.45 in Gl.43 erhält man

$$I = (2\pi FMhk^2 N_0/\rho) (((t-(1/A)(1-\exp(-At)))) \quad (46)$$

Für $At \ll 1$, d.h. für niedrige Überspannungen und kurze Zeiten erhält man als Grenzfall

$$I = (nF\pi Mhk^2 AN_0/\rho)t^2 \quad (47)$$

Nach längeren Zeiten werden sich die wachsenden Zentren mehr und mehr überlappen. Dies wurde von Avrami(164-166) theoretisch behandelt, indem er die Fläche S_1 der überlappenden Zentren zur Fläche S_2 , die sie ohne Überlappung erreicht hätten, in Beziehung setzt. er erhält dann:

$$S_1 = 1 - \exp(-S_2) \quad (48)$$

Durch Einsetzen in den Ausdruck für den Strom erhält

man dann eine Gleichung, die nach einer bestimmten Zeit ein Maximum des Stroms voraussagt.

Abb.60 zeigt Strom-Zeit-Kurven der Oxidation von CO_{ad} an Pd, wie sie bei zunehmend positivem Potential erhalten wurden:

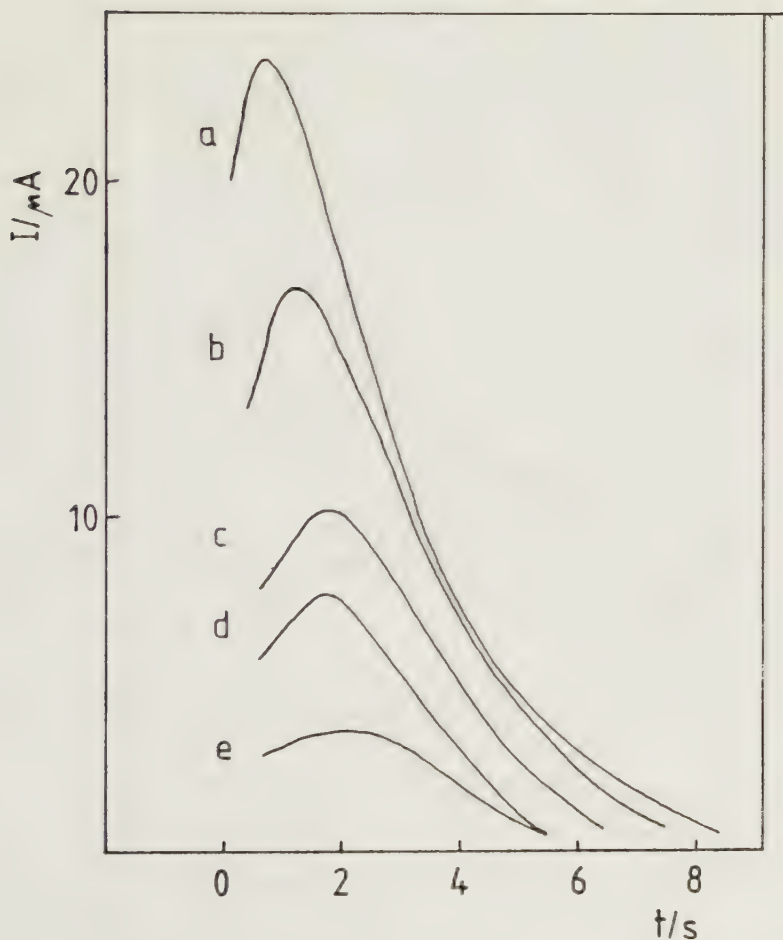


Abb.60: I-t-Kurven der Oxidation von CO an Pd-Elektroden (nach Spülen) bei verschiedenem Potential
a) $U = 0,94\text{V}$ b) $U = 0,92\text{V}$ c) $U = 0,91\text{V}$
d) $U = 0,90\text{V}$ e) $U = 0,89\text{V}$

Bei positiverem Potential steigt die Höhe der Strommaxima stark an, außerdem ist das Maximum nach immer kürzeren Zeiten zu finden. Die Auftragung des ansteigenden Stroms gegen t^2 nach Gl.47 ergibt durchwegs Geraden (Abb.61), wobei nach längeren Zeiten Abweichungen wegen der zunehmenden Überlappung der Zentren auftreten.

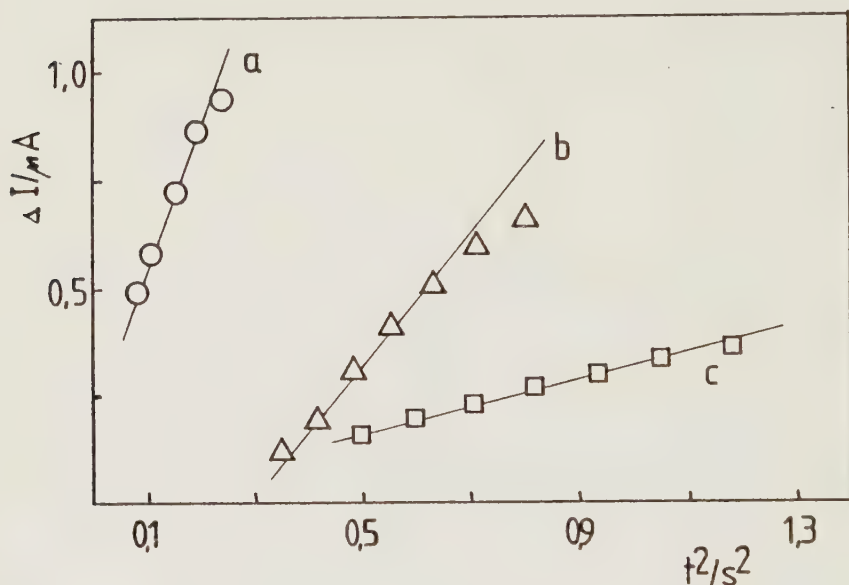


Abb.61: $I-t^2$ -Auftragung des Stroms im ansteigenden Teil der Kurven von Abb.60

a) $U = 0,94V$ b) $U = 0,92V$ c) $U = 0,90V$

Diese Ergebnisse bestätigen nochmals den 'reactant pair'-Mechanismus, wobei sich die Oxidspezies nach einem Keimbildungs- und Wachstumsprozeß über die CO-bedeckte Elektrode ausbreitet. Dabei ist das Wachstum des Oxidfilms auf der Oberfläche bestimmend. Qualitativ das gleiche

Resultat erhielten McCallum und Fletcher bei der Oxidation von CO an Pt-Elektroden (167). Bei höherem pH oder bei Verwendung von HClO_4 an Stelle von H_2SO_4 wird das Maximum früher erreicht. Bei frischen Pd-Elektroden ließen sich aus den I-t-Kurven auch Hinweise für die Oxidation von zwei isomeren CO-Spezies erkennen (Abb.62). Dieser Effekt wurde jedoch nicht näher untersucht.

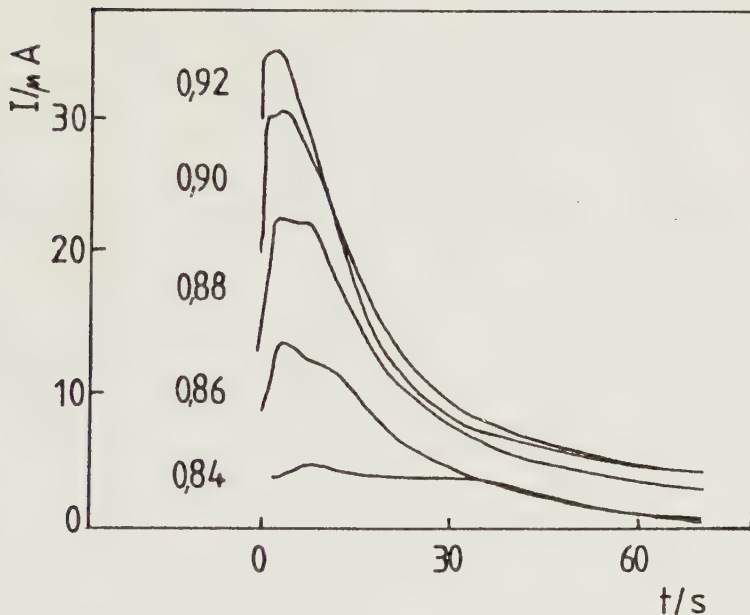


Abb.62: I-t-Kurven der Oxidation von CO an Pd-Elektroden (frische Bleche) bei verschiedenem Potential

Ohne CO oder an einer bereits anoxidierten CO-bedeckten Oberfläche wurde im I-t-Verlauf kein Maximum mehr erhalten.

Einfluß des Elektrolyten auf die kinetischen Parameter

In Tabelle 7 ist die Abhängigkeit der charakteristischen kinetischen Parameter b und v_o von der Art des Elektrolyten zu sehen.

Elektrolyt	v_o (mV/s)	b (mV)
0,1M K_2SO_4	60	180
1M H_2SO_4	20	140(50)
5,5M H_2SO_4	10	120
1M $HClO_4$	20	78

Tab.7: Abhängigkeit der kinetischen Parameter vom Elektrolyten

Mit steigendem pH-Wert steigt auch v_o . Bei höherem pH ist die Reaktion also auch noch bei höheren v im Gleichgewicht. Dennoch liegt der Wert von v_o wesentlich niedriger als der der Oxidbildung von Pd in CO-freier 1M H_2SO_4 ($v_o = 1V/s$). Die eigentliche Umsetzung ist folglich ein relativ langsamer Vorgang.

Obwohl sich, außer in K_2SO_4 -Lösung bei bestimmten v zwei Maxima auflösen ließen, sind hier nur die Werte für das erste Maximum aufgeführt. In 1M H_2SO_4 war der Wert für das zweite Maximum gut zu bestimmen, der v_o -Wert liegt allerdings zu tief, als daß er auf diese Weise der Messung zugänglich wäre.

7.3.4. θ_o und θ_{CO} vergleichbar groß, CO-Nachdiffusion möglich.

Aus den Q-t-Kurven der Abb.57 waren bei höherem Potential zunehmende Abweichungen vom linearen Verlauf erkennbar. In dem hier betrachteten Abschnitt von 1,0V bis 1,2V steigt die O-Bedeckung der Pd-Elektrode von 0,1 auf etwa 0,6 an. Die gebildete Oxidspezies ist aber

noch sehr reaktiv, wie das weit im Positiven liegende Reduktionspotential zeigt (vgl. Abb. 20b). Abb. 63 gibt nochmals die Abhängigkeit der Reduktionsmaxima vom Bildungspotential, sowie den Verlauf des CO-Oxidationsstroms als Funktion des Potentials wieder.

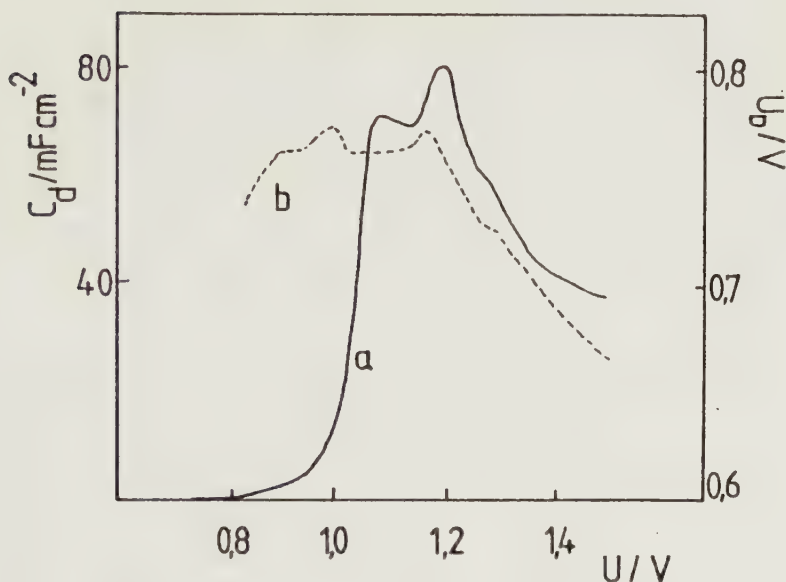


Abb. 63: Vergleich der Potentialabhängigkeit der Oxidstabilität und des Umsatzes bei der CO-Oxidation an Pd-Elektroden

- a) Verlauf der differentiellen Kapazität der CO-Oxidation
- b) Lage der Desorptionspotentiale der bei U gebildeten Oxiidspezies

Etwa ab 1,0V ist der Verlauf beider Kurven sehr ähnlich. Diese offenkundige Angleichung beruht auf der größeren Stabilität der bei höheren U_B gebildeten Oxiidspezies, die auch gegenüber CO weniger reaktiv ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann durch die Geschwindigkeit der

Umsetzung bestimmt.

Um dies näher zu untersuchen, wurde der Umsatz der CO-Oxidation bei 1,2V 60s lang gemessen. Dann wurde das Potential auf einen neuen Wert eingestellt, aber der Umsatz hier nicht festgehalten. Anschließend erfolgte die Rückstellung des Potentials auf 1,2V, wo für weitere 60s der Umsatz aufgezeichnet wurde. In Tabelle 8 ist das Verhältnis der nach der Potentialänderung bei 1,2V umgesetzten Ladungsmenge Q_n zur vorher im selben Zeitraum bei 1,2V umgesetzten Ladung Q_v als Funktion des geänderten Potentials aufgetragen.

U(V)	0,6	0,8	1,0	1,2	1,3	1,4	1,5
$100Q_n/Q_v$	103,5	102,8	97,3	102,0	74,6	56,5	47,9

Tab.8: Relative Ladungsumsätze der CO-Oxidation bei 1,2V als Funktion des zwischenzeitlich geänderten Potentials. Weitere Beschreibung im Text.

Bei Änderung von U auf negativere Werte als 1,2V werden anschließend etwa dieselben Ladungsmengen wie ohne die Potentialänderung umgesetzt. Wenn irgendwelche Zwischenprodukte wie Formyl- oder Carbonylgruppen die Elektrodenoberfläche vergiften würden (wie in Lit.46 diskutiert) dürfte der Umsatz nach Rückstellung des Potentials nicht mehr denselben Wert erreichen. Bei $U > 1,2V$ nimmt dagegen das Ladungsverhältnis stark ab. Da bei höherem Potential als 1,2V auch das Reduktionspotential der Pd-Oxidspezies ins Negative verschoben ist, läßt sich schließen, daß die Abnahme der Reaktivität auf die beginnende Ausbildung eines echten 'Oberflächenoxids' zurückzuführen ist.

Die Bildungsgeschwindigkeit des Oxids ist in diesem Abschnitt B (vgl. Abb.55) so groß, daß immer ein Teil der sonst mit CO belegten Oberfläche mit einer Oxidspezies

bedeckt ist. In der Gasphase verursacht die Ko-Adsorption von CO und O das Entstehen einer O-Phase mit einem dichteren lokalen Bedeckungsgrad, was zu einer Absenkung der für den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus erforderlichen Aktivierungsenergie von 25 kcal/mol auf 14 kcal/mol führt (152). In diesem Bereich B könnte die Absenkung der Aktivierungsenergie ebenfalls zu einer erhöhten Aktivität führen, sofern diese Analogien auch trotz Hydratation und Ionenadsorption gültig sind.

Für diese Diskussion ist die wieder von Gasphasenmessungen her bekannte Möglichkeit zur Ausbildung einer gemischten O+CO-2xl-Struktur (vgl. Abb. 54c) von großer Bedeutung. Offensichtlich bleibt auch innerhalb der $O-\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ -Struktur noch Platz für die Adsorption von zusätzlichem CO, welches oberhalb Raumtemperatur sofort zu CO_2 weiterreagiert. Dies bedeutet, daß die CO-Oxidation im stationären Fall nicht auf die Ränder von O-Domänen beschränkt sein muß, sondern daß sie auch innerhalb der O-Domänen nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ablaufen kann. Ohne diesen Reaktionsweg müßte die Reaktion zum Stillstand kommen, sobald die Oberfläche vollständig mit Oxid bedeckt ist. Dies wird aber durch die experimentellen Befunde widerlegt.

7.3.5. θ_O und θ_{CO} von gleicher Größenordnung, CO-Nachdiffusion nicht möglich.

An der Elektrode läßt sich diese Situation erzeugen, wenn die CO-belegte Elektrode gespült und anschließend ein Teil der CO-Menge durch Aboxidation in CO-freiem Medium entfernt wird (Abb. 64). Der Stromanstieg erfolgt dann bereits bei etwa 0,8V, dagegen ist das Maximum etwas positiv verschoben. Bei I-t-Kurven besitzt der Strom bei

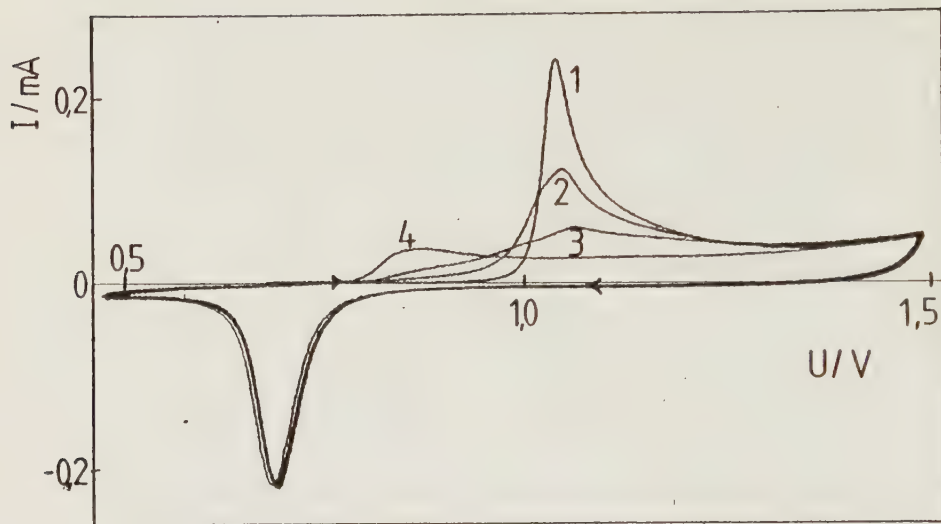


Abb.64: Änderung von Voltammogrammen der Oxidation von an Pd adsorbiertem CO bei vorheriger Aboxidation zunehmender Mengen des adsorbierten CO.

$t=0$ den größten Wert und fällt dann kontinuierlich. Da nun der Anstieg von I beim gleichen Potential wie im CO-freien Fall erfolgt, müssen bereits nach Oxidation geringer CO-Mengen reine Oxidbereiche erzeugt worden sein. Dies bestätigt auch den in Kapitel 7.3.3 diskutierten Mechanismus.

7.3.6. $\theta_o \rightarrow 1$, CO-Nachdiffusion möglich

Aus Abb.63 und Tab.8 geht hervor, daß unter den Bedingungen der stationären CO-Oxidation die Aktivität der Pd-Elektroden ab $U=1,2V$ mit steigendem Potential abnimmt. Dies wurde bereits in Abschnitt 7.3.4. der Ausbildung eines 'Oberflächenoxids' zugeschrieben. Im Ver-

gleich zum Reinmetall sind bei diesem die Pd-Pd-Abstände vergrößert (168), was sicher zu einem veränderten Chemisorptionsverhalten dieser Schicht führt. So könnte neben der Abnahme der Reaktivität der Oxidspezies auch eine Abnahme der maximal möglichen CO-Bedeckung für die schwächere Aktivität verantwortlich sein. Dennoch ist dieses 'Oberflächenoxid' in der Lage, mit CO zu reagieren.

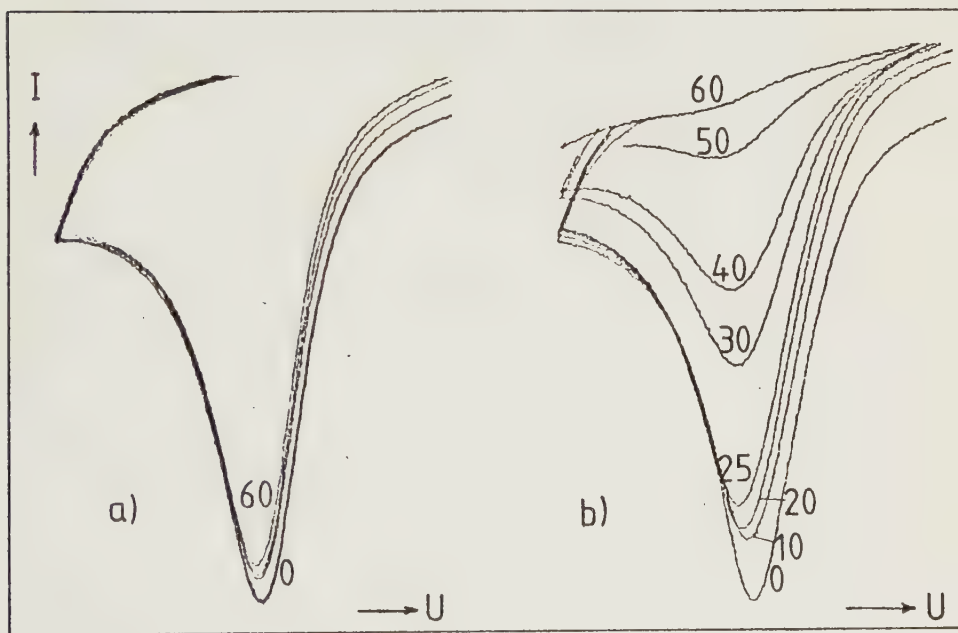


Abb.65: Auflösung der bei $U=1,40V$ gebildeten Pd-Oxide durch chemische Korrosion (t in s)
a) in N_2 -gesättigter 0,1M K_2SO_4
b) in CO-gesättigter 0,1M K_2SO_4

Abb.65 zeigt, wie die Menge des bei $U=1,4V$ gebildeten Oxi^ds in CO-haltiger Lösung bei geöffnetem Stromkreis mit der Zeit stark abnimmt. Ohne CO im Elektrolyten bleibt die reduzierbare Oxidmenge fast unverändert.

Das Ausmaß der Aktivitätsabnahme bei so hohem Oxid-Bildungspotential läßt sich aus Abb.66 für verschiedene Elektrolyten aus der Höhe des CO-Oxidationsstroms im Rücklauf der Voltammogramme erkennen. In starker Säure wird offensichtlich die Ausbildung einer dichten Oxidschicht verhindert, die die weitere Oxidation hemmt. Auf diese Weise bleibt der CO-Oxidationsstrom auch im Rücklauf sehr hoch (Abb.66b) Im Neutralen dagegen fällt der CO-Oxidationsstrom im Rücklauf fast auf Null ab (Abb.66c).

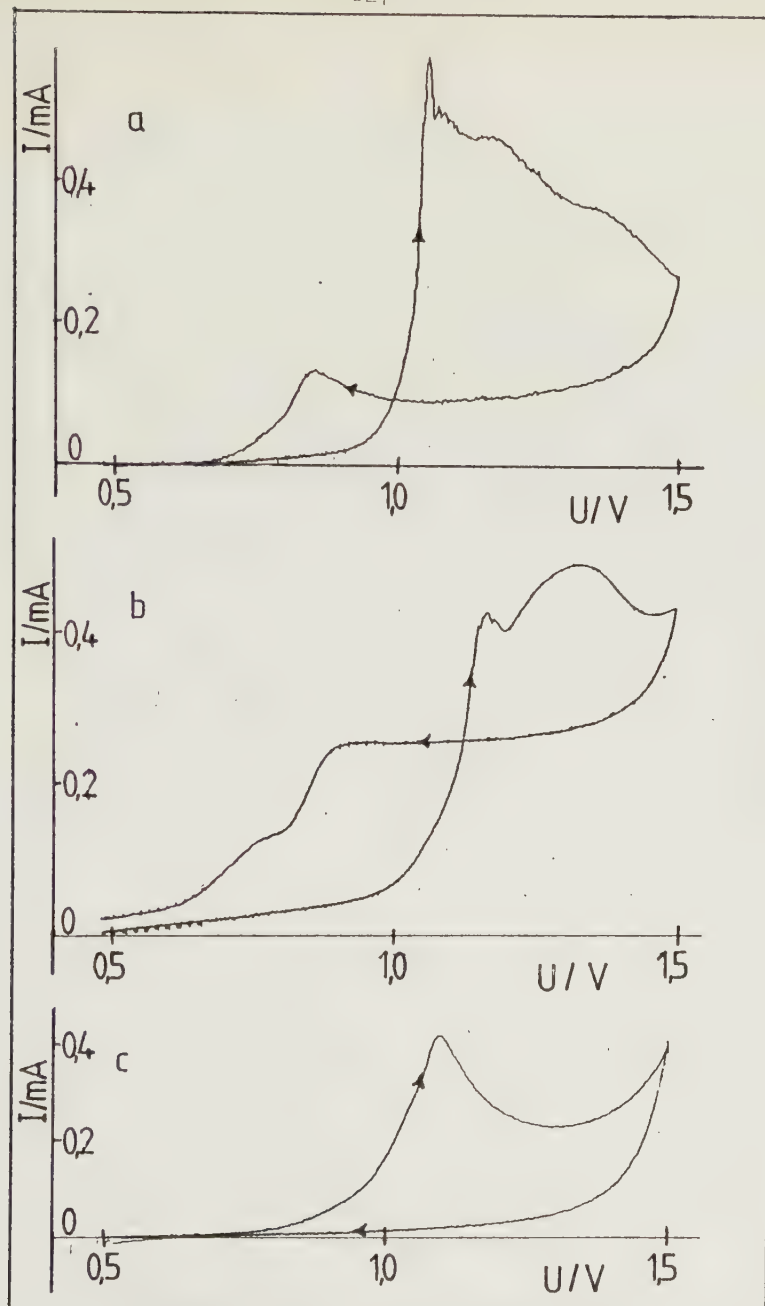


Abb.66: Einfluß des Elektrolyten auf die CO-Oxidation an Pd-Elektroden ($v=1$ mV/s).

a) 1M H_2SO_4 b) 5,5M H_2SO_4 c) 0,1M K_2SO_4

8. Die Oxidation von CO an Gold

8.1. Einführung und frühere Arbeiten

Während die Entfernung von an Platinmetallen adsorbier-tem CO durch Reaktion mit gebildeten Oxidspezies erfolgt, ist der Mechanismus der Oxidation von CO an Gold noch weitgehend unklar. Um hier weitere Aufschlüsse zu ge-winnen, wurde das Verhalten von Goldelektroden in CO-gesättigter und CO-freier 1M H_2SO_4 untersucht (Abb.67).

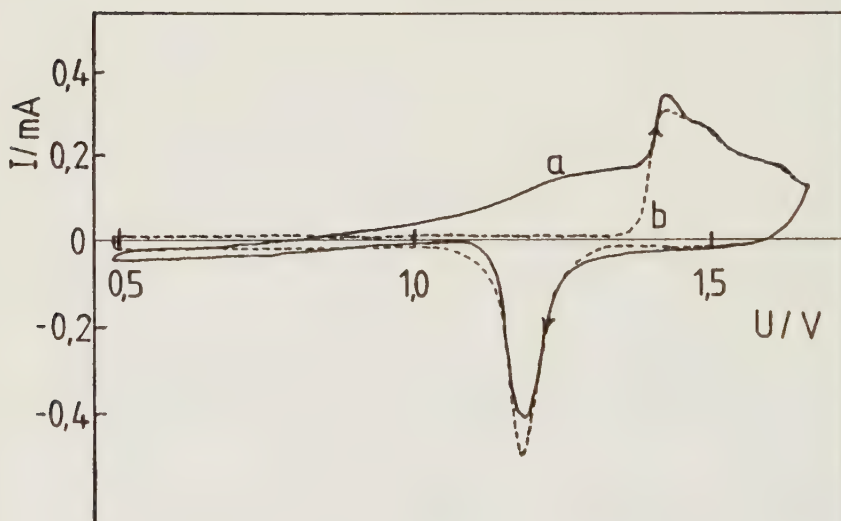


Abb.67: Voltammogramme von Au-Elektroden in 1M H_2SO_4
($v=50 \text{ mV/s}$)

- a) CO-gesättigter Elektrolyt
- b) CO-freier Elektrolyt

Bereits vor Einsetzen der Oxidbildung bei 1,37V ist im CO-haltigen Elektrolyten ein deutlicher Stromanstieg zu erkennen. Bei gleichem Umkehrpotential lässt sich jetzt

weniger Oxid reduzieren. Eine merkliche Oxidation von CO noch vor dem Beginn der Oxidbildung am Gold wurde auch von Goßner und Pölzl beobachtet (62). Stonehart (46) fand bei 1,0V an Gold sowohl im Säuren wie auch im Alkalischen weit höhere CO-Oxidationsströme als an Pd, Rh oder Pt. Allerdings nahm der Strom am Maximum mit der Zeit wesentlich schneller ab, als dies bei den Platinmetallen der Fall war. In einer späteren Arbeit (60) führte er diese Abnahme des Stroms auf die Vergiftung der Elektrodenoberfläche durch ein Nebenprodukt der direkt zu CO_2 führenden Hauptreaktion zurück. Dieses Nebenprodukt sollte anschließend durch eine langsamere elektrochemische Oxidation wieder entfernt werden. Gibbs et al. (61) berichten, daß bei Potentialen unterhalb 1,3V eine rein diffusionskontrollierte Reaktion auftritt, der eine zunehmende Vergiftung der Elektrodenoberfläche folgt. Reine Diffusionskontrolle will Sawyer (59) nur für schwach basisches Medium gelten lassen. Im Säuren diskutiert er eine CO-Adsorptionsstufe.

8.2. Ergebnisse

8.2.1. Messungen in saurem Medium

Die Kurven der mit und ohne CO ermittelten differentiellen Kapazität zeigen ein deutliches Anwachsen des CO-Oxidationsstroms ab 0,95V (Abb.68). Dieser Anstieg erfolgt bei negativerem Potential als die langsame Zunahme des Oxidbildungsstroms in CO-freier Lösung. Sobald an der Goldelektrode die starke Oxidbildung bei 1,37V einsetzt, geht der CO-Oxidationsstrom sehr stark zurück.

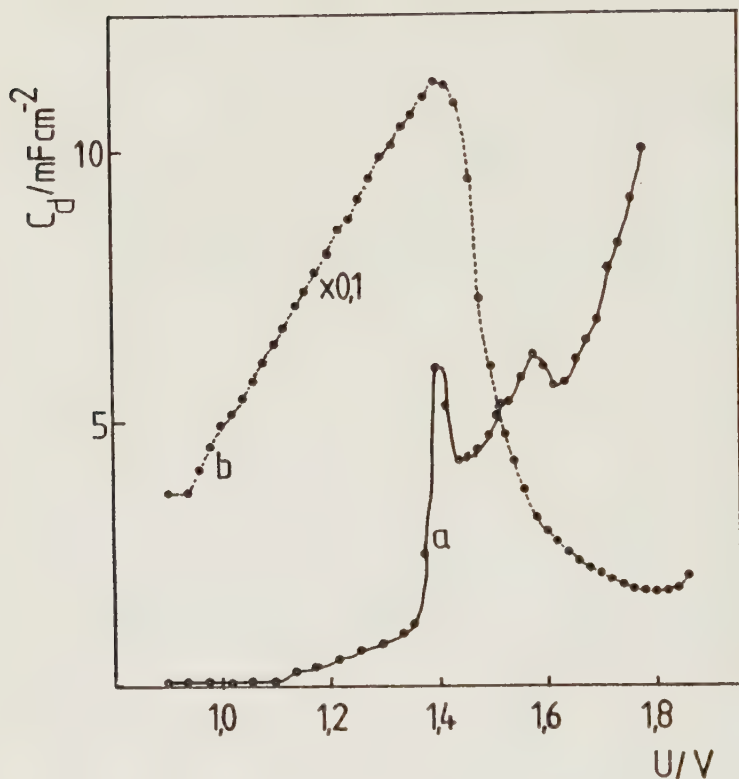


Abb.68: Differentielle Kapazität der Oxidation von Au-Elektroden

- a) N_2 -gesättigte 1M H_2SO_4
- b) CO -gesättigte 1M H_2SO_4

Dieses Verhalten findet sich auch bei den Voltammogrammen der Abb.69, die mit $v=1\text{mV/s}$ mit und ohne Rühren des Elektrolyten aufgenommen wurden. Im Rücklauf beobachtet man hier einen erneuten Anstieg des anodischen Stroms, der exakt beim Potential des Hinlauf-Maximums einsetzt. Wenn nicht gerührt wird, läßt sich noch eine geringe Menge an Oxid reduzieren, der anodische Strom im Rücklauf ist dann entsprechend kleiner.

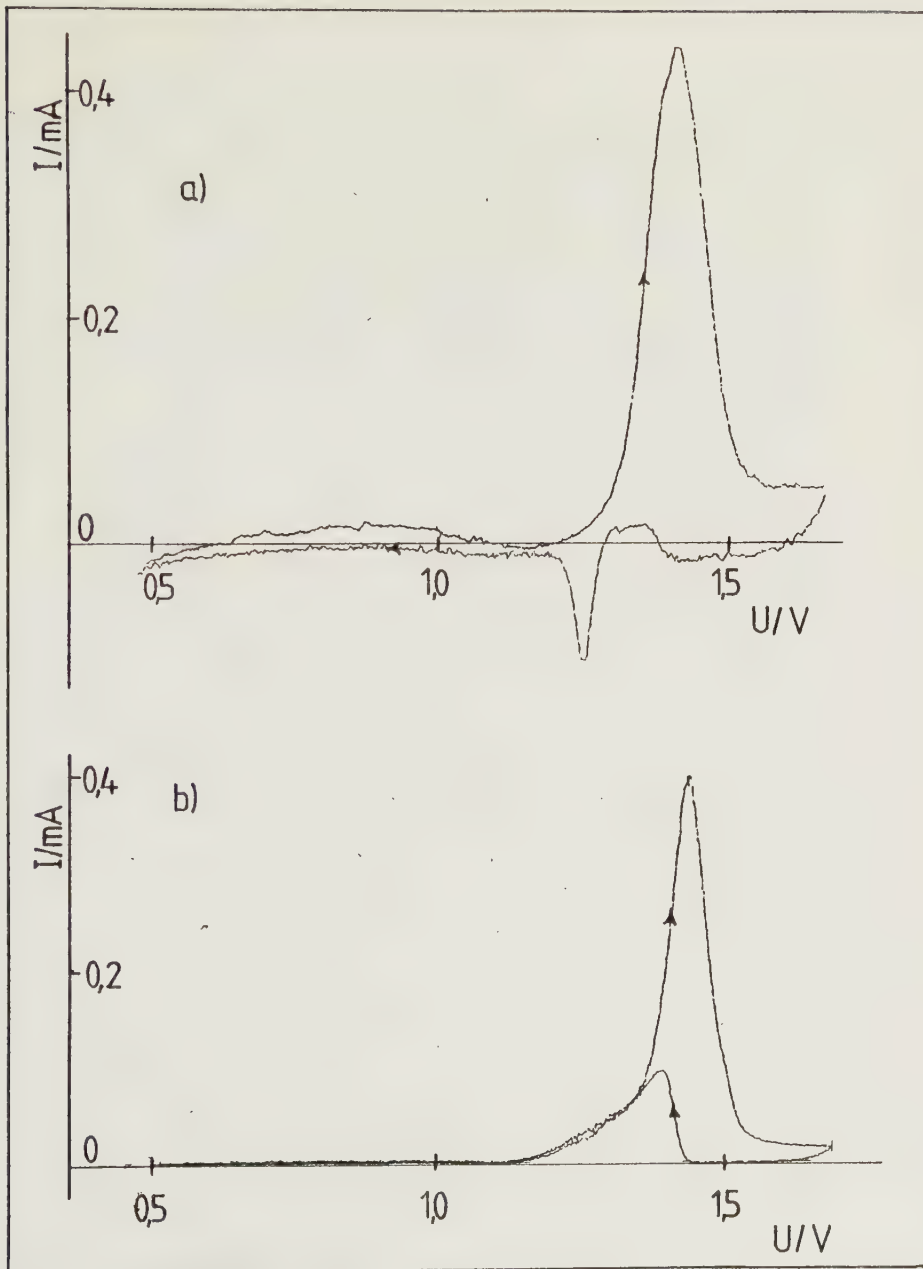


Abb.69: Voltammogramme der CO-Oxidation an Au-Elektroden
 ($v=1\text{mV/s}$)
 a) ohne Rühren b) mit Rühren

Aus diesem Verhalten lassen sich mit Sicherheit zwei Schlüsse ziehen: Zum einen wirkt bei höherem Potential als 1,37V gebildetes Goldoxid hemmend auf den weiteren Verlauf der Oxidation, zum anderen löst sich dieses Oxid je nach Geschwindigkeit des CO-Transports zur Oberfläche mehr oder weniger schnell auf, ohne daß ein entsprechend großer kathodischer Strom im Rücklauf zu beobachten wäre. Nach Auflösung der Oxidschicht wird CO wieder auf normalem elektrochemischem Wege oxidiert, wie das Auftreten des anodischen Stroms im Rücklauf zeigt.

Die Geschwindigkeit der Auflösung der Oxidschicht durch CO wurde untersucht, indem bei relativ hohem positivem Potential das entsprechende Oxid gebildet und anschließend das Potential auf einen niedrigeren Wert gebracht wurde. Dieses wurde zwar niedriger als das Oxidbildungspotential von 1,37V, aber immer noch genügend positiv gewählt, um keine elektrochemische Reduktion des Oxids zuzulassen. In CO-freier 1M H_2SO_4 beobachtet man bei diesem Vorgehen fast keine Korrosion des gebildeten Oxids durch die Säure. Im CO-haltigen Elektrolyten wird das Oxid nach einer vom Bildungspotential abhängigen Induktionsperiode aufgelöst, wobei für die Zeitabhängigkeit der umgesetzten Oxidmenge die Beziehung

$$I \propto t^2 \quad (49)$$

gilt. Ein solches Gesetz ist zu erwarten, wenn das Wachstum von Löchern im Oxidfilm die Geschwindigkeit der Auflösung bestimmt. Bei positivem Potential als 1,37V ist der Sauerstoff stark an die Oberfläche gebunden, andererseits wird CO an Au nur sehr schwach und in geringem Maße adsorbiert. Dies legt nahe, die Auflösung des Oxids durch die Reaktion einer festen O-Matrix mit CO zu beschreiben, welches innerhalb der

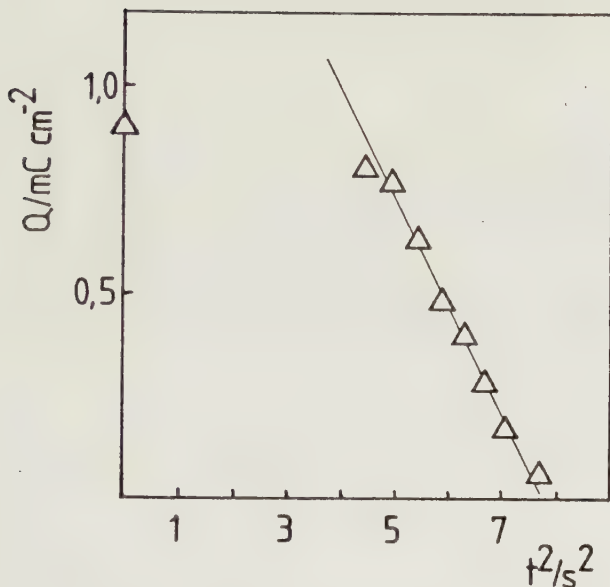


Abb.70: Reduktion von bei 1,7V gebildetem Goldoxid
durch CO (1M H_2SO_4)

Zeitliche Abnahme der reduzierbaren Oxidmenge

Löcher im Film sehr beweglich ist. Diese Betrachtungsweise läßt nur die Reaktion zweier unterschiedlich stark adsorbierter Spezies auf der Oberfläche zu und schließt daher, wie auch bei Pd, den Warner-Schuldiner-Mechanismus aus.

Wertvolle Aufschlüsse über die Rolle von Transportphänomenen bei elektrochemischen Reaktionen können durch Untersuchungen mit rotierenden Scheibenelektroden erhalten werden. Die hydrodynamischen Verhältnisse an solchen Elektroden wurden von Levich (169) mathematisch exakt beschrieben. Für eine schnelle elektrochemische Reaktion, die nur durch den Massentransport zur Oberfläche bestimmt

wird, gilt für die Abhängigkeit des Stroms von der Rotationsgeschwindigkeit (152,170)

$$I = 0,62 n F D^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} \omega^{\frac{1}{2}} c^0 \quad (50)$$

wobei ν die kinematische Viskosität der Lösung, D den Diffusionskoeffizienten, c^0 die Konzentration der elektroaktiven Substanz und ω die Rotationsgeschwindigkeit bedeuten. Die Untersuchung der CO-Oxidation an Gold in 1M H_2SO_4 ergibt bei Auftragung des Stroms gegen $\omega^{1/2}$ für niedrige Rotationsgeschwindigkeiten Geraden, die auf eine Diffusionskontrolle unter diesen Bedingungen schließen lassen (Abb.71)

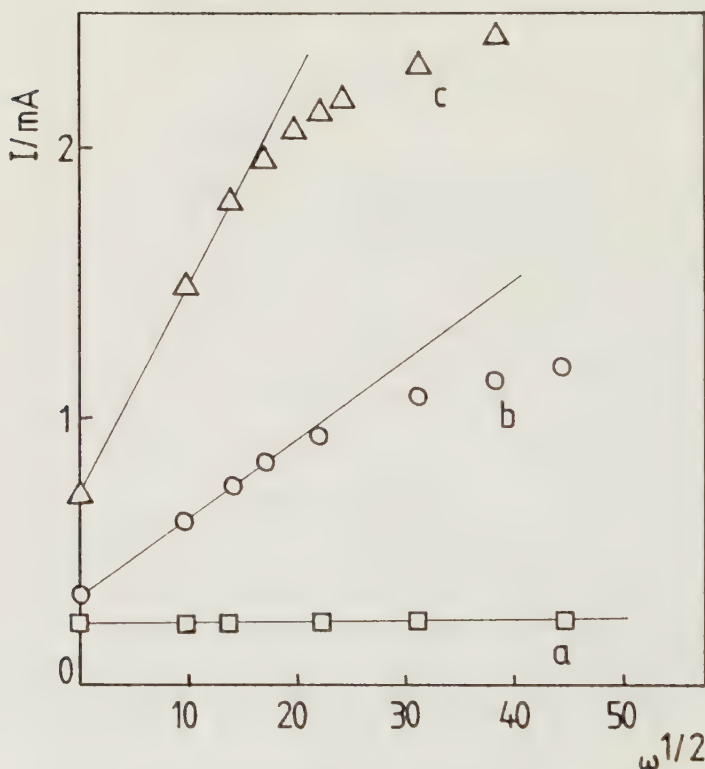


Abb.71: CO-Oxidationsstrom an einer Au-Elektrode (als Funktion der Wurzel aus der Rotationsgeschwindigkeit) bei verschiedenem Potential.

a) $U = 1,0V$ b) $U = 1,2V$ c) $U = 1,3V$

Bereits bei geringen Rotationsgeschwindigkeiten erhält man aber Abweichungen, die möglicherweise auf Vergiftungen zurückzuführen sind.

8.2.2. Messungen in neutraler Lösung

Voltammogramme der CO-Oxidation weisen in 0,1M K_2SO_4 im Hinlauf kein so ausgeprägtes Maximum auf, wie in saurer Lösung (Abb.72).

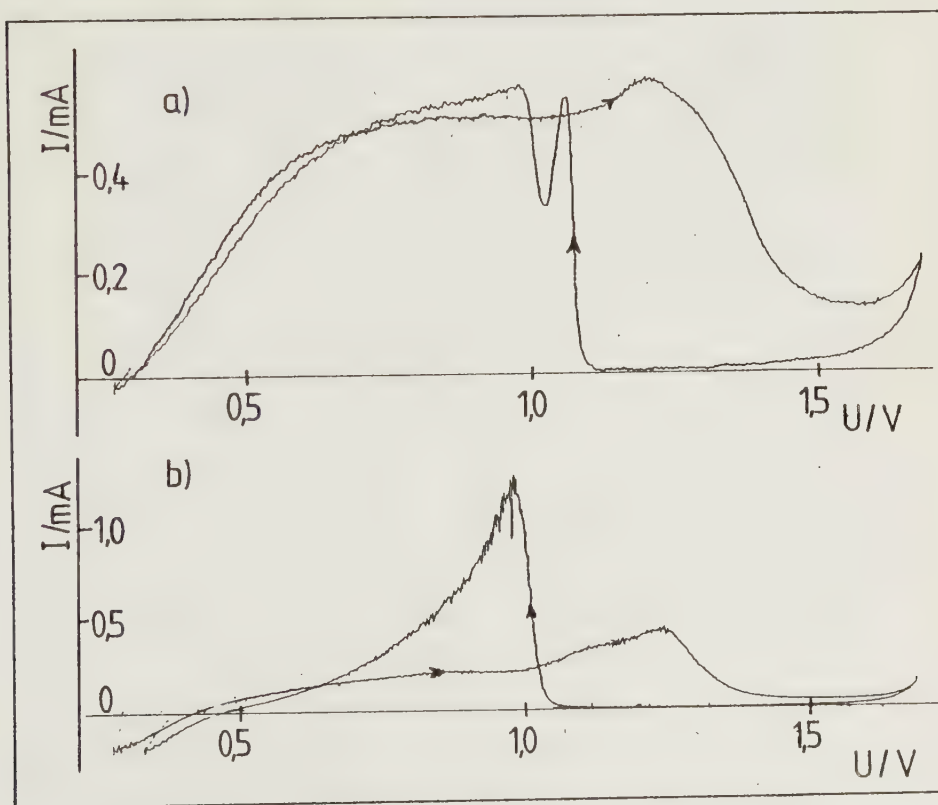


Abb.72: Voltammogramme der CO-Oxidation an Au-Elektroden in 0,1M K_2SO_4 ($v=1\text{mV/s}$)
a) ohne Rühren b) mit Rühren

Der Strom ist bereits vor Erreichen des Maximums bei 1,2V sehr hoch. Dies ist sicherlich auf eine höhere Bedeckung mit OH_{ad} zurückzuführen. Beim Rühren ist der Oxidationsstrom im Rücklauf höher als im Hinlauf (Abb. 72b), während im ruhenden Elektrolyten wiederum eine geringe Menge an Oxid reduziert werden kann (Abb. 72a). In Abb. 73 ist die differentielle Kapazität im CO-gesättigten und im CO-freien Elektrolyten aufgetragen.

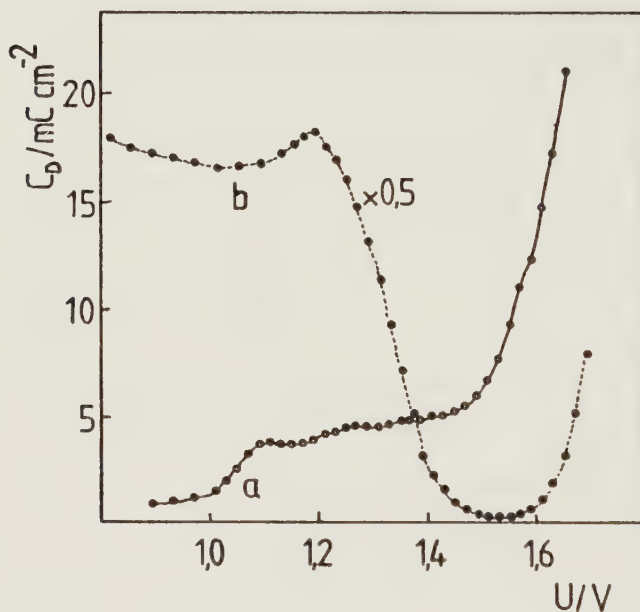


Abb. 73: Differentielle Kapazität der Oxidation von CO an Au-Elektroden in 0,1M K_2SO_4
a) ohne CO b) mit CO

Ab 1,2V beginnt der Abfall des CO-Oxidationsstroms, während im Säuren erst ab 1,4V eine starke Abnahme der Aktivität zu finden ist. Da die gebildete Oxidspezies im Säuren stärker angegriffen wird, (vgl. Abschnitt 5.3.4)

sinkt der Strom dort erst bei 1,4V , wo auch im Säuren die Stabilität der Oxide gegen Auflösung stark ansteigt.

8.3. Diskussion

Die pH-Abhängigkeit, sowie das starke Ansteigen des CO-Oxidationsstroms in den Bereichen, wo die Bildung einer Oxidspezies nur in geringem Umfang festzustellen ist, sprechen für eine direkte Beteiligung von OH_{ad} an der Oxidation. Dies steht im Gegensatz zu Befunden früherer Arbeiten, nach denen die Oxidation an der blanken Oberfläche stattfinden sollte (59-61). Dieser Schluß wurde von den jeweiligen Autoren aus der Beobachtung hergeleitet, daß bei Voltammogrammen in saurer Lösung praktisch kein Stromfluß bis 1,37V zu erkennen ist, wenn die Oxidbildung in CO-freier Lösung untersucht wird. Neuere Messungen , bei denen eine merkliche Bedeckung mit einer Oxidspezies auch experimentell zu finden war (99-104), wurden durch die Annahme einer verringerten Elektrosorptionsvalenz bei der Bildung dieser Spezies interpretiert. Da der ohnehin kleine Durchtrittsstrom bei der CO-Oxidation keine Spitzen aufweist, ergeben sich bei höheren v dann Schwierigkeiten, diesen vom kapazitiven Strom zu trennen.

Da CO an Au nur schwach gebunden ist, wird die Oxidbildung an diesem Metall nicht durch eine stabile Adsorptionsschicht, wie etwa bei Pd, gehemmt. Der Anstieg des CO-Oxidationsstrom beginnt deshalb schon frühzeitig (vgl. Abb. 72a).

Hinsichtlich des Verhaltens bei der CO-Oxidation verdienen die besonderen elektrochemischen Eigenschaften des Goldes Beachtung. Der Ladungsnullpunkt einer Gold-elektrode liegt bei etwa 0,3V (171), während stärkere Oxidbildung erst bei 1,37V auftritt. Bei keinem anderen

Metall findet man eine auch nur annähernd so große Differenz dieser Potentiale. Bei Polarisation auf 1,3V fällt an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt innerhalb weniger Å eine Potentialdifferenz von etwa 1V ab, ohne daß ein merklicher Durchtrittsstrom fließt. In der Grenzschicht treten daher Feldstärken von 10^7 bis 10^8 V/cm auf. Dies reicht bereits aus, um chemische Bindungen zu brechen. Despic et al. untersuchten kürzlich diesen Feldstärkeeffekt und konnten bei der Hydrolyse von tert.-Butylacetat eine erhebliche Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit feststellen (172). Ein solcher Effekt könnte auch für den Verlauf der CO-Oxidation an Gold von Bedeutung sein.

9. Die Oxidation von CO an Au+Pd-Legierungen

9.1. Frühere Arbeiten an VIII-Ib-Legierungen

In den letzten Jahren wurden mehrfach Versuche unternommen, durch geeignete Wahl der Komponenten Legierungen mit einer höheren katalytischen Aktivität als der der Reinmetalle herzustellen. Eine Erhöhung der Aktivität sollte nach einem Vorschlag von Parsons (173) durch das Legieren eines gut und eines nicht oder sehr schlecht adsorbierenden Metalls erzielt werden. Watanabe und Motoo konnten bei der Oxidation von Methanol in alkalischem Medium nach Abscheidung inaktiver Au-Atome auf Pd bzw. Pt-Elektroden eine höhere Aktivität als bei den Reinmetallen beobachten (7). Ein ähnliches Ergebnis erhielten sie bei der Oxidation von CO an Pt durch Abscheidung sub-monomolekularer Ru-Schichten (8). Sie führten ihre Befunde auf einen bifunktionellen Mechanismus der Elektrokatalyse zurück, wobei die eine Komponente bevorzugt das organische Adsorptiv und die andere bevorzugt die zur Oxidation notwendige Oxidspezies binden sollte. Auch Koch et al. (174) erhielten nach Abscheidung von verschiedenen Metallen auf Pt-Elektroden höhere Aktivitäten als am reinen Pt.

Au+Pd-Legierungen weisen ebenfalls bei vielen Reaktionen eine höhere Aktivität als die Reinmetalle auf. So fanden Beden et al. (9) bei der Oxidation von Na-Formiat an an Au₅₀-Pd eine Austauschstromdichte, die um den Faktor 10 größer als an reinem Pd und um den Faktor 100 größer als an reinem Au war. Dies ist für den Vergleich der CO-Oxidation von besonderer Bedeutung, da eine Reihe von Autoren für die Oxidation von Methanol, Formaldehyd, Ameisensäure und CO das gleiche Zwischenprodukt vermuten (175-178). Die Oxidation von CO an Au+Pd-Legierungen wurde von Daglish und Eley in der Gasphase untersucht

(179). Die Autoren erhielten eine plötzliche Abnahme der Aktivierungsenergie von etwa 30 kcal/mol auf der Pd-reichen auf etwa 2 kcal/mol auf der Au-reichen Seite. Diesen bei Au60-Pd auftretenden Eigenschaftssprung schrieben sie der bei dieser Zusammensetzung als abgeschlossen betrachteten Auffüllung des Pd-d-Bands zu.

9.2. Ergebnisse

9.2.1. Einfluß der Legierungszusammensetzung

Der Einfluß der Legierungszusammensetzung auf den Verlauf der CO-Oxidation an Au+Pd-Legierungen ist aus den Voltammogrammen der Abb.74 zu ersehen. Diese wurden mit der sehr langsamen Voltgeschwindigkeit von 1mV/s in 1M H_2SO_4 aufgenommen. Im Hinlauf erkennt man bei Au10-Pd ein steiles Maximum bei 1,1V, das bei den goldreichen Legierungen stark abgeflacht und zu höheren Potentialen verschoben ist. Auch im Rücklauf ist ein anodischer Strom zu beobachten. Bei Au50-Pd erfolgt der erneute Anstieg des Stroms im Rücklauf bereits bei 1,3V, wonach er **wieder** fast den gleichen Wert wie im Hinlauf erreicht. Dies zeigt, daß die im stärker anodischen Bereich gebildeten Oxide bei Au-reichen Legierungen die Reaktion wesentlich weniger stark hemmen, als dies bei den Pd-reichen Legierungen der Fall ist. Der Wiederanstieg erfolgt stets erst nach der Reduktion dieser Oxide. In Abb. 75 ist ein Voltammogramm der CO-Oxidation an Au30-Pd in 0,1M K_2SO_4 abgebildet, um das Verhalten bei Reaktion in neutraler Lösung zu zeigen. Der auffälligste Unterschied der Voltammogramme in Abb.74b und Abb.75 ist das Stromverhalten im Rücklauf. Der CO-Oxidationsstrom erreicht in der neutralen Lösung bei weitem nicht den Wert des Hinlaufs und steigt erst bei wesentlich negativerem Potential zu einer kleinen Spitze an. Die fehlende Auflösung von passivierenden Oxiden dürfte auch hier wieder

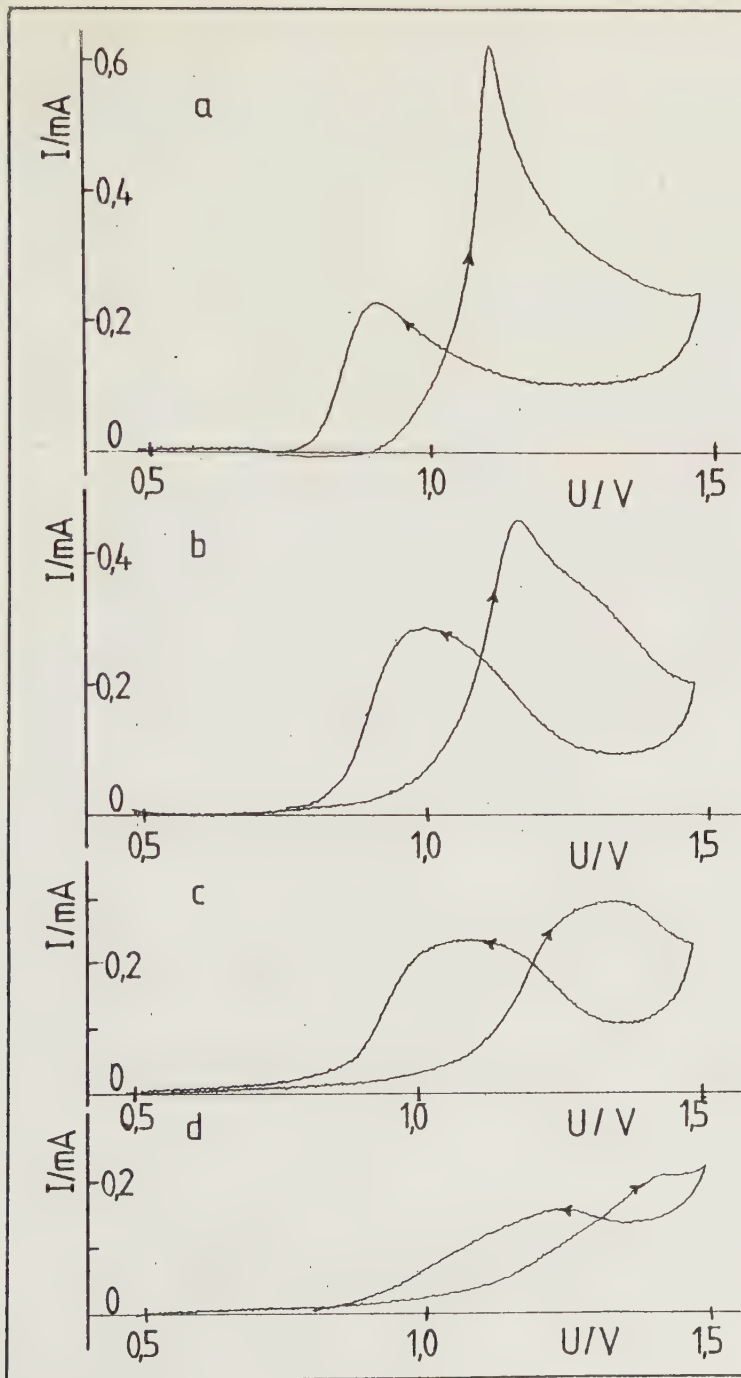


Abb.74: Voltammogramme der CO-Oxidation an Au-Pd-Legierungen (1M H_2SO_4 , $v=1\text{mV/s}$)

a) Au₁₀-Pd b) Au₃₀-Pd c) Au₅₀-Pd d) Au₇₀-Pd

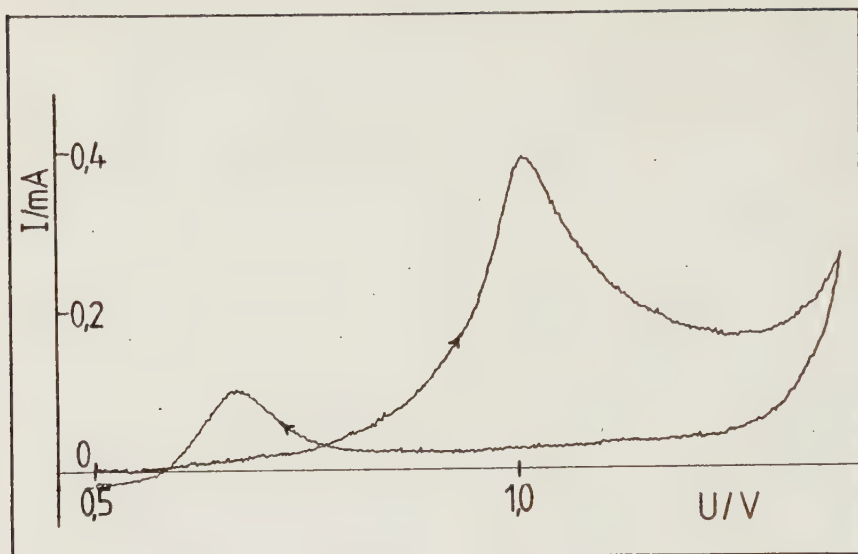


Abb.75: Voltammogramm der CO-Oxidation an $\text{Au}_{30}\text{-Pd}$
(0,1M K_2SO_4 , $v=1\text{mV/s}$)

die Ursache für die geringere Aktivität bei diesen Bedingungen sein.

In Abb.76 ist die Verschiebung der Potentiale der CO-Oxidationsmaxima als Funktion des Au-Gehalts aufgeführt. Die Verschiebung erfolgt annähernd linear bis zu einem Au-Gehalt von 50%. Bei höherem Au-Gehalt finden sich zunehmende Abweichungen, allerdings ist hier wegen der Verschmelzung des CO-Oxidationsmaximums mit dem Maximum der Bildung von Au-Oxid eine zuverlässige Auswertbarkeit kaum mehr gegeben.

Aus der Abhängigkeit der Lage der CO-Oxidationsmaxima vom Logarithmus der Voltgeschwindigkeit wurden für die einzelnen Legierungen die Tafel'schen b -Werte für diese Reaktion ermittelt (Tab.9)

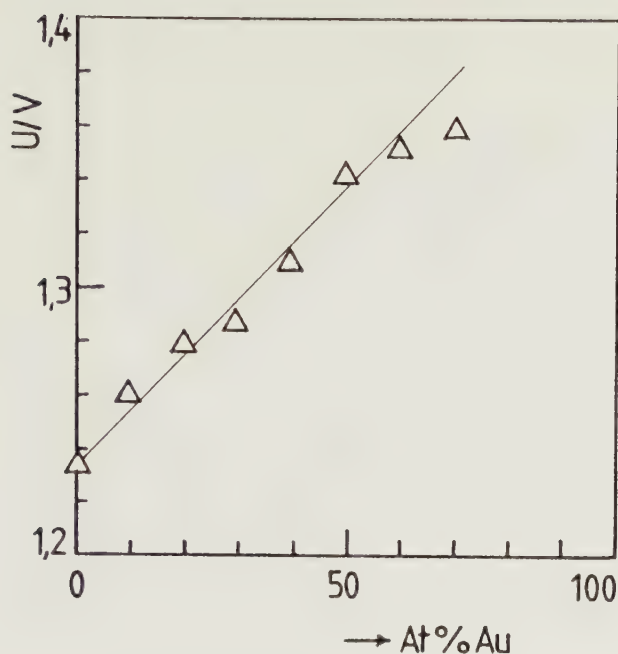


Abb.76: Verschiebung der CO-Oxidationsmaxima mit steigendem Au-Gehalt (1M H_2SO_4)

Tabelle 9: Tafel'sche b-Werte für die CO-Oxidation an Au+Pd-Legierungen

At%Au	0	10	20	30	40
b(mV)	135	130	107	75	88

Der Verlauf ist ein Indiz für die mit steigendem Au-Gehalt wachsende Fähigkeit der Legierungen, die CO-Oxidation zu katalysieren. Leider ist die Au-reiche Seite einer solchen Untersuchung wiederum nicht gut zugänglich.

9.2.2. Änderung der Oberflächenzusammensetzung während der Reaktion

Die Oberflächenzusammensetzung läßt sich bei diesem System unmittelbar nach der Reaktion leicht messen, indem man im Hinlauf eines Voltammogramms das Potential für die Dauer der Reaktion auf einem bestimmten Wert festhält und im Rücklauf die Lage der Reduktionsmaxima prüft (Abb.77).

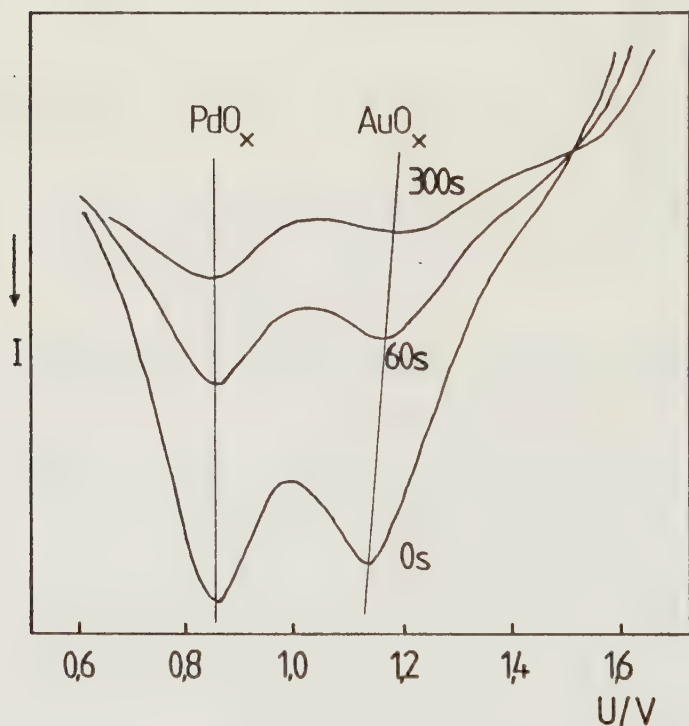


Abb.77: Auswirkung der stationären CO-Oxidation bei 1,2V auf die Oberflächenzusammensetzung einer Legierung Au₆₀-Pd nach verschiedenen Zeiten (in 1M H₂SO₄)

Die Lage der Reduktionsmaxima bleibt auch nach längerer CO-Oxidation bei 1,2V fast unverändert, was zeigt, daß die Zusammensetzung der Elektrodenoberfläche durch die Reaktion nur in geringem Maße verändert wird. Allerdings nimmt die Menge des reduzierbaren Oxids stark ab. Die Untersuchung einer Elektrode $\text{Au}_{20}\text{-Pd}$ zeigte im wesentlichen das gleiche Verhalten.

9.2.3. Spezifische Reaktion von CO mit Oxiden der Komponenten

Nach der 'coherent potential approximation' sollten die Eigenschaften der Individualatome bei der Legierungsbildung zwar modifiziert werden, aber doch im wesentlichen erhalten bleiben. Demzufolge sollten auch die bei der Oxidation von Au+Pd -Legierungen gebildeten Oxidspezies die charakteristischen Eigenschaften von AuO- oder PdO- Spezies beibehalten und gegenüber CO eine verschiedene Reaktivität aufweisen. Um dies näher zu untersuchen, wurde eine Legierung der Zusammensetzung $\text{Au}_{60}\text{-Pd}$ bei $U=1,56\text{V}$ oxidiert, dann der Potentiostat ausgeschaltet und das Potential auf einen niedrigeren Wert eingestellt. Sofort nach dem Wiedereinschalten wurde die, nach der Reaktion mit dem in der Lösung befindlichen CO, noch reduzierbare Oxidmenge ermittelt (Abb.78).

Wie aus der starken Abnahme der zur Reduktion verbliebenen Menge an AuO-Spezies ersichtlich ist, reagiert CO bei dieser Elektrode fast ausschließlich mit dem auf Gold adsorbierten Sauerstoff. Da auch in saurer, CO-freier, Lösung eine, allerdings wesentlich langsamer verlaufende Auflösung des Goldoxids zu beobachten war, wurden diese Messungen in $0,1\text{M K}_2\text{SO}_4$ wiederholt (Abb.79). Auch hier nimmt in CO-haltiger Lösung wieder die Menge des auf der Elektrode befindlichen Goldoxids ab. Ohne CO bleibt die Menge der reduzierbaren AuO-Spezies zeitlich fast unverändert, während eine allmähliche Anreicherung von Pd an der Oberfläche zu finden ist.

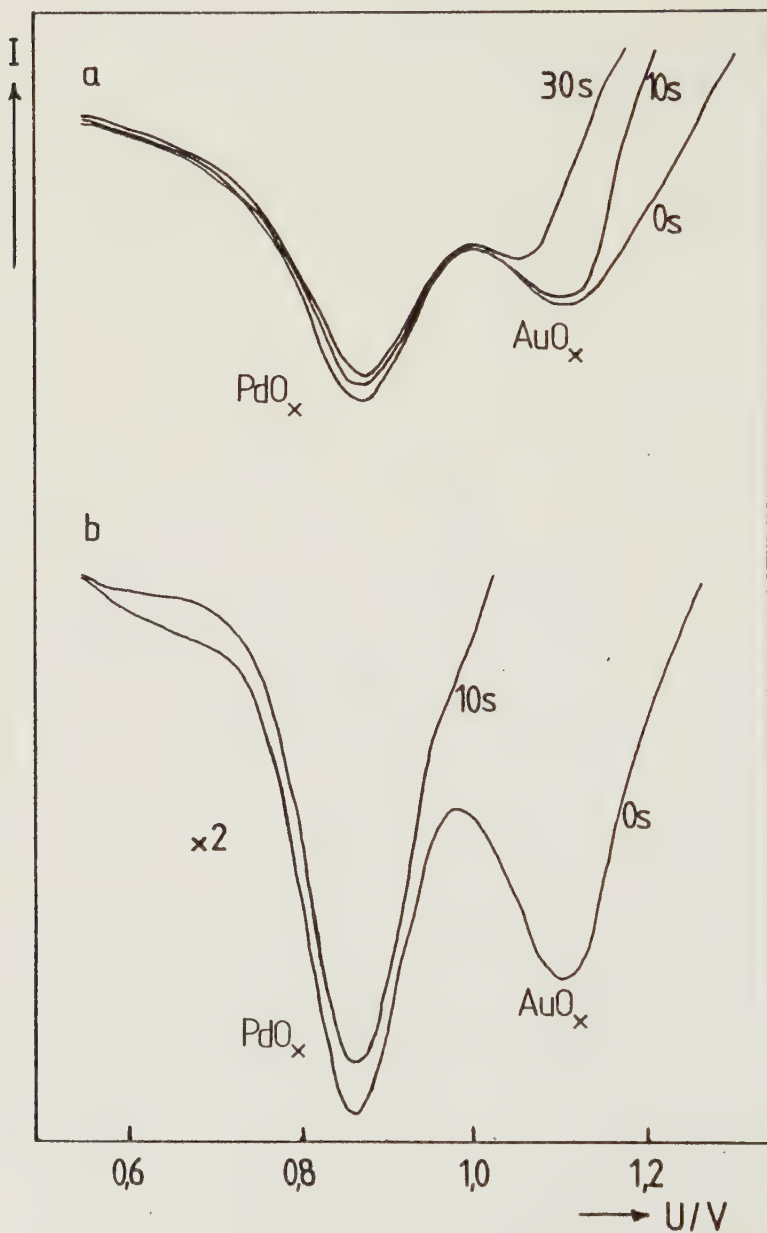


Abb.78: Spezifische Auflösung der bei 1,56V an Au₆₀-Pd in 1M H₂SO₄ gebildeten Oxide. Ausschalten des Stroms bei 1,3V für verschiedene Zeiten.
 a) N₂-gesättigte Lösung b) CO-gesättigte Lösung

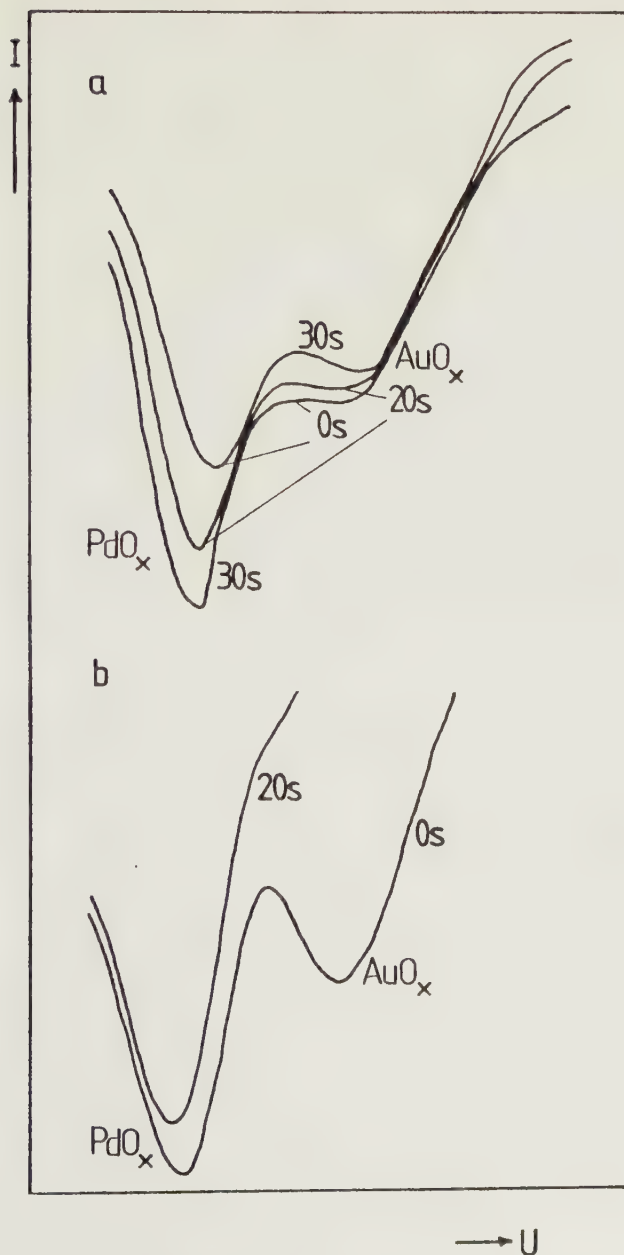


Abb.79: Spezifische Auflösung der bei $U=1,56V$ gebildeten Oxide (Au60-Pd, 0,1M K_2SO_4 , Ausschalten des Stroms für verschiedene Zeiten)

a) N_2 -gesättigte Lösung b) CO-gesättigte Lösung

9.3. Diskussion

An reinem Pd wird CO in der Gasphase nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, in der elektrochemischen Zelle nach einem 'reactant pair'-Mechanismus oxidiert. Die Reaktionsgleichung läßt sich daher mit



wiedergeben. An Pd-reichen Legierungen dürfte dies ebenfalls der wichtigste Weg der Umsetzung sein. Nun wird CO zwar fast ausschließlich von Pd adsorbiert, es reagiert aber, wie Abb.78 und Abb.79 zeigen, bevorzugt mit der an Gold gebildeten Oxidspezies. Dies bedeutet, daß wenn einer Pd-CO-Einheit für die Oxidation sowohl ein benachbartes AuO wie auch ein PdO zur Verfügung stehen, die Reaktion vor allem gemäß



ablaufen wird. Die Reaktion der Gl.52 hat im Vergleich zu Gl.51 sicher die kleinere Aktivierungsenergie. Die makroskopisch meßbare Aktivierungsenergie wird nun von der Zahl und der Verteilung der AuO-Spezies auf der Oberfläche abhängen. Mit steigendem Goldgehalt wird die Aktivierungsenergie folglich in dem Maße abnehmen, wie die Zahl der einem Pd-CO benachbarten AuO zunimmt. Qualitativ läßt sich so der von Eley (179) gefundene Verlauf der Aktivierungsenergien gut erklären. Auch die mit steigendem Au-Gehalt beobachtete Abnahme der b-Werte dieser Reaktion steht mit den obigen Vorstellungen in Einklang. Offenbar handelt es sich bei der CO-Oxidation an Au+Pd-Legierungen um eine echte binäre Elektrokatalyse.

10. Oszillationen des Stroms bei der CO-Oxidation an Pd

10.1. Befunde

An Pd und an Pd-reichen Legierungen aufgenommene I-t-Kurven weisen bei der CO-Oxidation einen anfänglich raschen Abfall des Stroms und nach einiger Zeit wieder einen langsamen Anstieg auf. Bei positiverem Elektrodenpotential ist der Beginn des Wiederanstiegs zeitlich verzögert, während bei weniger positivem Potential nur ein steter, zeitweise verlangsamter Abfall zu beobachten ist (Abb. 80).

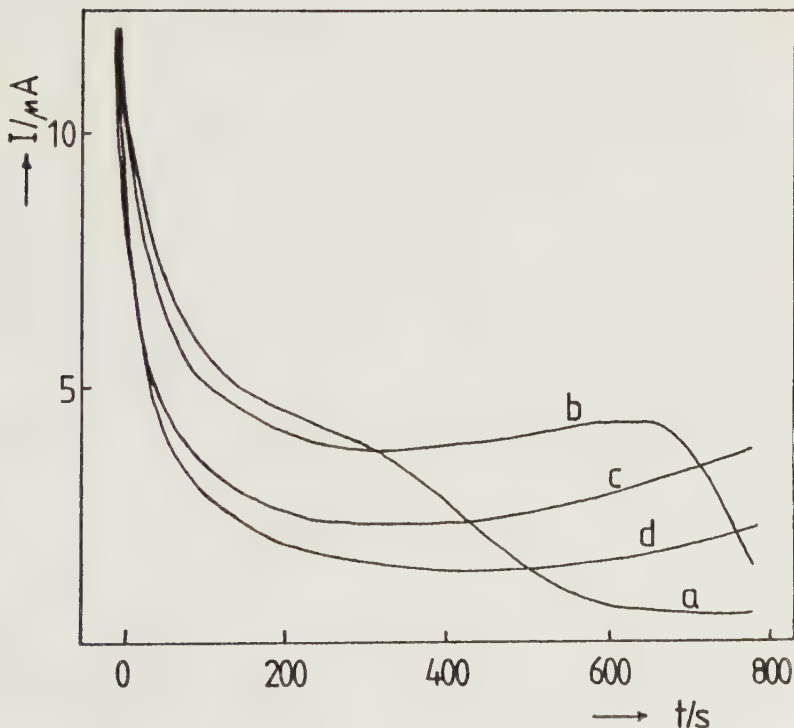


Abb. 80: I-t-Kurven an Pd-Elektroden in CO-gesättigter
 1M H_2SO_4
 a) $U = 1,1\text{V}$ b) $U = 1,2\text{V}$ c) $U = 1,3\text{V}$
 d) $U = 1,4\text{V}$

Um den weiteren Verlauf der I-t-Kurven zu studieren, wurden die Messungen über erheblich längere Zeiten ausgedehnt. Es zeigte sich, daß der Strom nach einem steilen Abfall längere Zeit auf einem Wert nahe Null blieb und plötzlich wieder auf den anfänglichen, sehr hohen Wert zurücksprang. Dieses Verhalten war in sehr regelmäßigen Abständen zu beobachten. In Abb.81 sind solche Oszillationen des Stroms wiedergegeben, die an Pd-Elektroden in 1M H_2SO_4 bei verschiedenem Potential erhalten wurden. Bei höherem Potential nimmt die Dauer der Perioden zu, wobei auch die Zeit, in der sich die Elektrode in einem aktiven Zustand befindet, größer wird. Die während einer Periode umgesetzte Ladung ist also bei höherem Potential erheblich größer, auch ist hier vor dem Steilabfall des Stroms ein ausgeprägtes Maximum zu erkennen.

In 0,1M K_2SO_4 waren die auftretenden Oszillationen von erheblich kürzerer Dauer. Das Strom-Zeit-Verhalten von Legierungen mit verschiedenem Goldgehalt ist in Abb.82 wiedergegeben. An Au₂₀-Pd findet ein etwas höherer Umsatz als an reinem Pd statt. Mit weiter zunehmendem Au-Gehalt nimmt die umgesetzte Ladungsmenge erheblich ab. In Tabelle 10 sind die pro Zeiteinheit erfolgten Ladungsumsätze aufgeführt, die dem im Mittel fließenden Strom entsprechen.

At% Au	0	10	20	30	50	70	100
I (mA)	7,89	9,88	11,5	7,41	2,96	1,42	2,29

Tab.10: CO-Oxidation an Au+Pd-Legierungen: Im zeitlichen Mittel fließender Strom als Funktion der Legierungszusammensetzung.

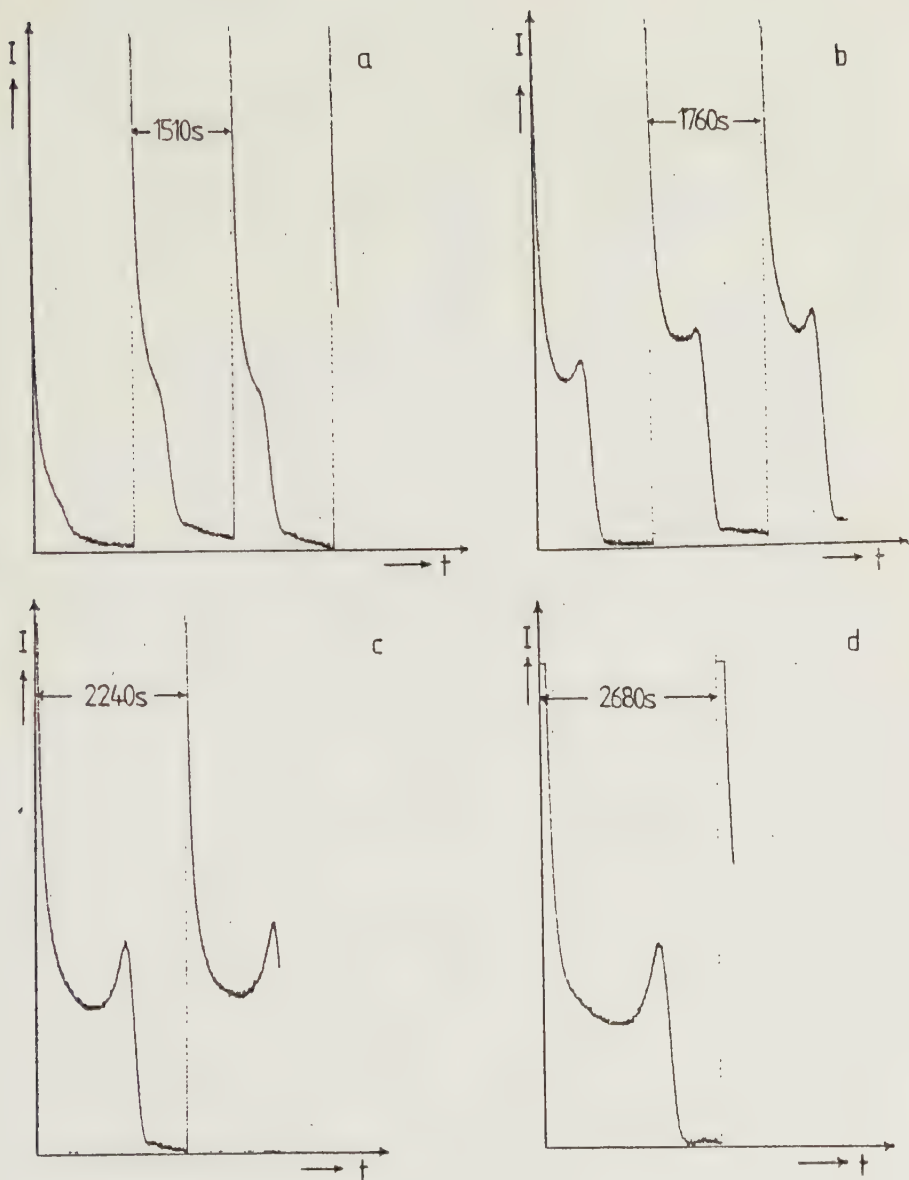


Abb.81: Oszillationen des Stroms bei der CO-Oxidation
an Pd-Elektroden ($1\text{M H}_2\text{SO}_4$)
a) $U=1,1\text{V}$ b) $U=1,2\text{V}$ c) $U=1,4\text{V}$ d) $U=1,6\text{V}$

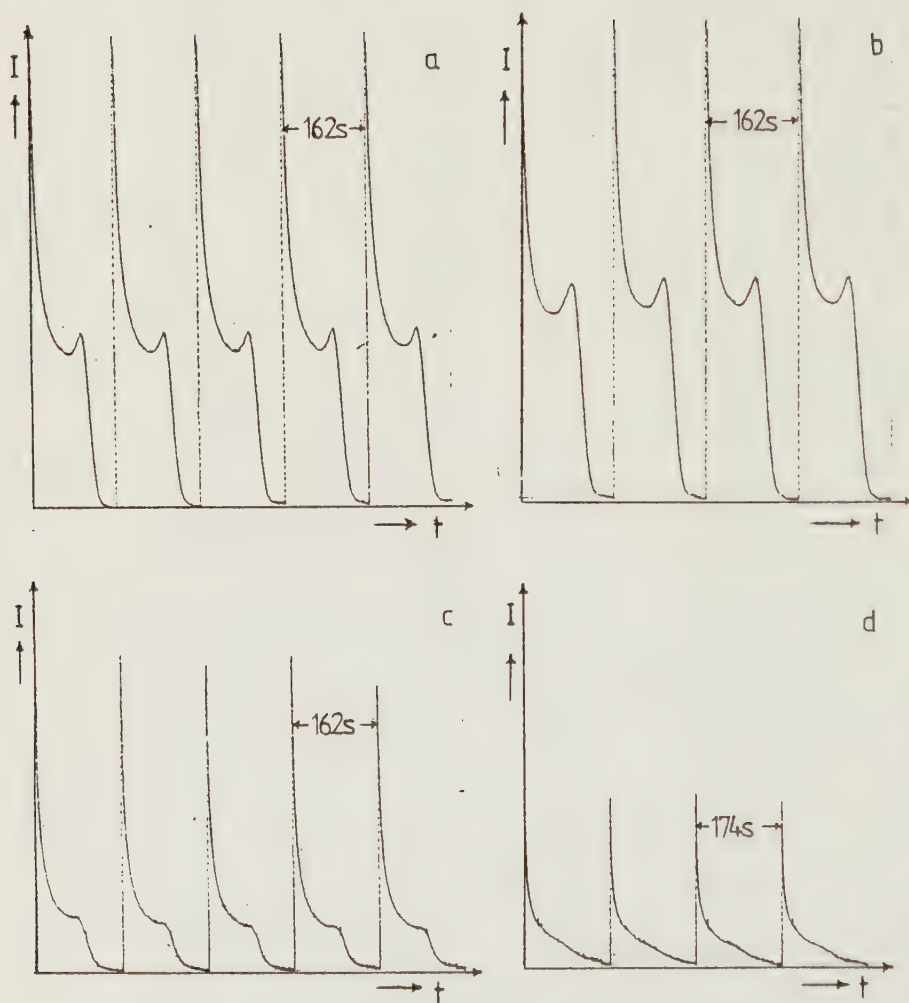


Abb.82: Oszillationen des Stroms bei der Oxidation von CO an Au+Pd-Legierungen (0,1M K_2SO_4 , $U=1,2V$)
a) Pd100 b) Au20-Pd c) Au50-Pd d) Au70-Pd

10.2. Reproduzierbarkeit

Beim Versuch, bei unveränderter Geräteeinstellung die Kurven der Abb.81 und Abb.82 einen Tag später zu reproduzieren, wurde deren qualitativer Verlauf zwar wieder erhalten, jedoch waren im gesamten Bereich zusätzliche kleinere Oszillationen mit weit höherer Frequenz zu beobachten (Abb.83).

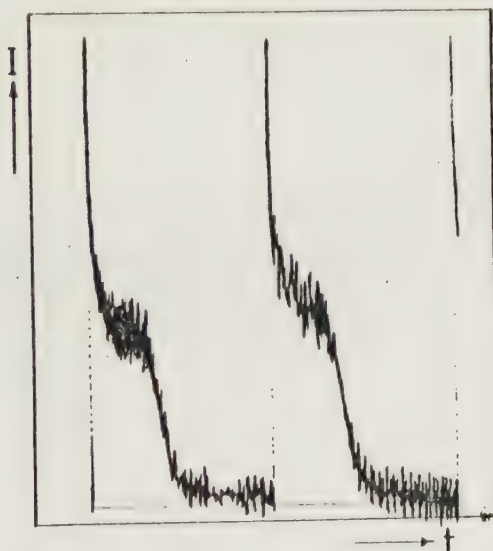


Abb.83: Oszillationen an Au₂₀-Pd, einen Tag später als Abb.82b bei gleichen Geräteeinstellungen aufgenommen.

Bei mehrmaliger kurzzeitiger Belastung einer Pd-Elektrode bis 1,2V (bei $v=0,1V/s$) wurde der I-t-Verlauf der Abb.84 erhalten, wo nur noch diese kleinen, hochfrequenten Oszillationen auftreten. Bei späteren Versuchen, den Verlauf der Abb.81 und 82 zu reproduzieren, wurden zwar wieder große Oszillationen erhalten, aber die Zeit-

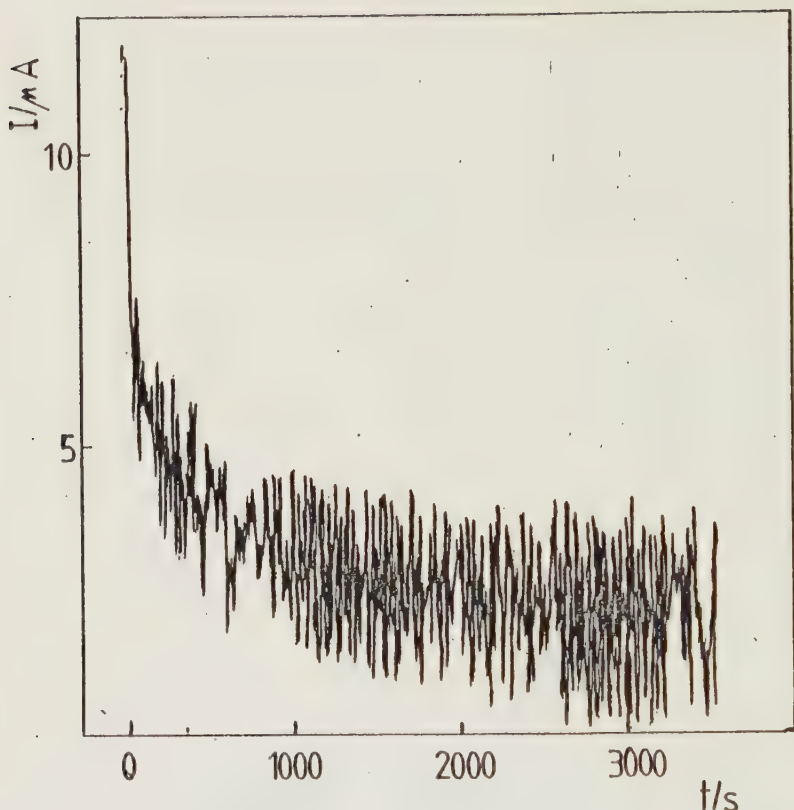


Abb.84: Oszillationen des Stroms bei der CO-Oxidation an Pd bei 1,2V, nach mehrmaliger vorheriger zyklischer Belastung.

abstände waren sehr verschieden und erstreckten sich oft über Stunden. Diese große Zeitdauer erklärt wohl auch, warum bisher beim System Pd/CO noch nie vom Auftreten von Oszillationen des Stroms bei der Aufnahme von I-t-Kurven berichtet wurde. Die großen, periodischen Stromänderungen kennzeichnen vermutlich Zustände der gesamten Oberfläche, während die kleineren Fluktuationen von Vorgängen an begrenzten Bereichen der Oberfläche hervorgerufen werden. Wenn die Amplitude dieser kleineren Fluktuationen hoch ist, läßt sich keine sprunghafte Änderung

des gesamten Systems mehr beobachten. Die Schwierigkeit, reproduzierbare Verhältnisse zu finden, ist wohl auf die Vielzahl der Parameter zurückzuführen, die das System beeinflussen können. Es wirken sich neben der Temperatur, dem Potential, der Zusammensetzung und dem CO-Gehalt der Lösung vor allem auch der Oberflächenzustand der Elektrode (180,181), die geometrische Anordnung der Elektroden in der Zelle und Elemente des äußeren Regelkreises auf das periodische Strom-Zeit-Verhalten entscheidend aus. So genügt es, den Elektrolyten kurzfristig zu rühren, um Oszillationen mit deutlich veränderten Frequenzen noch zu einem Zeitpunkt zu erhalten, zu dem sich die Lösung längst beruhigt haben müßte.

10.3. Oszillationen bei anderen elektrochemischen Systemen.

Oszillierendes Reaktionsverhalten ist bei physikochemischen Systemen keine Seltenheit. Bereits 1926 befaßten sich Hedges und Meyers in einem Buch mit diesem Thema (182). Bei elektrochemischen Systemen treten Oszillationen häufig bei Passivierungsvorgängen auf. Bekannt ist die Passivierung des Eisens beim sogenannten Flade-Potential (183). Nach dessen Überschreitung sinkt der Korrosionsstrom des Eisens in stark saurer Lösung wegen der Ausbildung einer Passivschicht sprunghaft um mehrere Größenordnungen ab. Da die Passivschicht in der sauren Lösung mit der Zeit wieder aufgelöst wird, nimmt auch das Potential mit der Zeit wieder ab, bis die Elektrode beim Flade-Potential sprunghaft wieder in den aktiven Zustand übergeht. Dies zeigt, daß die Elektrode als stabiles System nur entweder im aktiven oder im passiven Zustand existiert. Im obigen Beispiel ist dies auf die Verschiebung des Flade-Potentials durch die bei den Elektrodenvorgängen auftretenden pH-Änderungen zurückzuführen.

Bei dynamischen Auflösungs- und Abscheidungsprozessen an Passivschichten treten oft kleinere Fluktuationen des Stroms und des Potentials auf, die allerdings ziemlich unregelmäßig sind und deren Strom-Zeit-Verhalten dem von Abb.84 ähnelt(184). Dabei ist die Oszillationsfrequenz umso niedriger, je weniger das Metall zur Lochfraß-Korrosion neigt.

Bei der anodischen Oxidation von organischen Verbindungen werden ebenfalls häufig Oszillationen beobachtet. Besonders aufschlußreich ist, daß diese auch bei der Oxidation von Ameisensäure (185), Methanol (186), Formaldehyd (187) und Äthylen an Pt-Elektroden zu beobachten waren, wo ähnliche Zwischenprodukte wie bei der CO-Oxidation zu erwarten sind. Die Oxidation von CO an Pt zeigt auch in der Gasphase ein oszillierendes Reaktionsverhalten (188-191).

An Pd-Elektroden treten bei der Oxidation von HCOOK in alkalischem Medium Oszillationen des Potentials auf (185). Bei der Untersuchung der Sauerstoffabscheidung an Au und Au+Pd-Elektroden wurden ebenfalls im Alkalischen starke Oszillationen des Potentials gefunden, während im Säuren nur geringe Ausschläge auftraten (192). Yarish und Fishman (193) erhielten periodische Potentialänderungen bei der Oxidation von CO-haltigem H_2 an Au+Pd-Anoden.

10.4. Das Zustandekommen von Oszillationen beim System Pd/CO.

Die Oszillationen bei der Oxidation von CO an Pt wurden von Turner et al. (190) durch die Wirkung von adsorbiertem Sauerstoff erklärt. Dieser reagiert wesentlich langsamer mit CO, so daß die gesamte Reaktivität der Oberfläche stark abnimmt. Nun wird den Autoren zufolge die Pt-Oberfläche zunehmend mit CO belegt, welches mit dem dermasorbierten Sauerstoff langsam reagiert und die alte

Reaktivität wieder herstellt. Wicke et al. (188,189) machen dagegen die im Verlauf der Reaktion auftretende Ausbildung von CO-Inseln für das Abnehmen der Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich. Nach Berechnungen Schiefelers (194) geht die zunächst statistische Verteilung von CO und O auf der Oberfläche im Laufe der Reaktion mehr und mehr in einen Zustand höherer Ordnung über, da alle benachbarten CO-O-Paare schnell reagieren, während alle CO-CO- und O-O-Paare auf der Oberfläche adsorbiert bleiben. Da die Adsorptionsenergie innerhalb von CO-Inseln geringer als bei einzeln adsorbierten CO-Molekülen ist, geht die Desorption von CO aus diesen Inseln mit höherer Geschwindigkeit vonstatten, so daß schneller neue Plätze für die Adsorption von Sauerstoff frei werden.

Bei der elektrochemischen Oxidation von CO an Pd läßt sich zwar eine Abnahme der Reaktivität der bei höherem Potential gebildeten Oxide feststellen, diese allein ist aber nicht stark genug, um den Umsatz ganz auf Null absinken zu lassen. Auf der Pd-Oberfläche werden CO und O ohnehin inselförmig adsorbiert, so daß die Voraussetzungen für den Wicke-Mechanismus auf alle Fälle gegeben wären. CO wird, wie schon erwähnt, bei tiefen Temperaturen selbst in der dichtgepackten $O-\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$ -Struktur unter Bildung einer $O+CO-2 \times 1$ -Struktur koadsorbiert (151). Da die letztere Anordnung sehr reaktiv ist, läßt sich bei höheren Temperaturen die 2×1 -Struktur zwar nicht beobachten, sie kann aber als Zwischenstufe bei der Entfernung von vorher adsorbiertem Sauerstoff durch CO angenommen werden. Mit den Ergebnissen der elektrochemischen CO-Oxidation an Pd erscheint folgender Mechanismus, der bei diesem System zum Auftreten von Oszillationen führt, denkbar:

- a) Innerhalb der CO-bedeckten Elektrode müssen sich Keime einer Oxidspezies bilden. Da das adsorbierte CO die Ausbildung der Keime hemmt, muß hierfür eine beträchtliche Überspannung (ca.0,25V) aufgewendet

werden. Es entstehen dann, ähnlich wie bei einer Kristallisation aus übersättigter Lösung, plötzlich sehr viele Keime, was zu einem anfänglich sehr hohen Strom führt. Wegen der Vielzahl der Keime können die einzelnen O-Bereiche nur wenig wachsen, bis sie an die Ränder benachbarter Bereiche stoßen. Ein Maximum in der Strom-Zeit-Kurve ist deshalb hier nicht zu sehen.

b) Durch Reaktion mit andiffundierendem CO werden innerhalb der O-Bereiche freie Pd-Plätze geschaffen. Da die Umsetzung von benachbart adsorbierten O_{ad} und CO_{ad} sehr schnell erfolgt, erscheint dieser Weg plausibler als die von Wicke diskutierte Desorption von schwächer gebundenem CO. Diese CO-Desorption kann bestenfalls zu einer Abnahme des CO-Bedeckungsgrades führen, wobei dieser aber kaum unter 0,33 absinken wird, wo die Oberfläche noch in der Lage wäre, zusätzlichen Sauerstoff zu adsorbieren.

c) Um die freigewordenen Plätze konkurrieren nun CO_{ad} und O_{ad} . Für die O-Adsorption ist die aufzuwendende Überspannung nun wesentlich geringer als auf einer, bis zur Sättigung mit CO bedeckten Oberfläche (vgl. Abb. 64).

d) Erst wenn sich wieder größere CO-Inseln aufgebaut haben, erfolgt die Bildung der O-Spezies innerhalb dieser Inseln wieder mit höherer Überspannung und der Mechanismus beginnt von vorne. Die Größe der Fluktuationen wird durch die Größe der CO-Inseln bestimmt.

11. Die Oxidation von PF_3 als Vergleichsreaktion

11.1. Einführung

Komplexe des PF_3 verhalten sich chemisch meist sehr ähnlich wie die analogen Carbonylverbindungen. Diese Verwandtschaft ist vor allem auf die Wirkung der an den Phosphor gebundenen, stark elektronegativen Fluoratom zurückzuführen. Durch diese werden die Donoreigenschaften des Phosphors zwar erheblich geschwächt, andererseits wird jedoch die π -Akzeptorstärke des Liganden stark erhöht, so daß bei der PF_3 -Ankoppelung ein ähnlicher Bindungsmechanismus wie bei den Carbonylen zu diskutieren ist (195).

Geht man zu mehrkernigen Komplexen über, so kommt man mit der steigenden Anzahl von Metallatomen den Verhältnissen eines ausgedehnten Metallkristalls immer näher. Carbonyle mit drei bis vier Metallatomen weisen im wesentlichen bereits die charakteristischen Merkmale der elektronischen Zustandsdichte einer mit CO bedeckten Metalloberfläche auf (196,197). Nach theoretischen Untersuchungen werden 13 Metallatome für die Ausbildung von mit makroskopischen Metallkristallen weitgehend übereinstimmenden Zustandsdichten benötigt (198).

Wegen der Ähnlichkeit des komplexchemischen Verhaltens von CO und PF_3 sollten auch Analogien im Chemisorptionsverhalten dieser Adsorptive auftreten. Untersuchungen von Blyholder (199) und Nitschké (200) zeigten nun, daß chemisorbiertes CO und PF_3 tatsächlich sehr ähnliche Eigenschaften aufweisen. Aufgrund dieser Ergebnisse sollten auch bei der elektrochemischen Untersuchung der Adsorption von PF_3 und CO Gemeinsamkeiten festzustellen sein, während Abweichungen möglicherweise auf Reaktionswege deuten, die auf die besonderen Umstände der Meß-

methode zurückzuführen sind. Auf diese Weise sollten sich gegebenenfalls Indizien für vergiftende Zwischen- oder Endprodukte bei der Oxidation finden lassen, die das Reaktionsverhalten entscheidend beeinflussen können.

11.2. Eigenschaften von PF_3

PF_3 ist ein farbloses, giftiges Gas, das mit Sauerstoff gemäß



unter Freisetzung von 70,6 kcal/mol reagiert (201). Das entstehende POF_3 ist wiederum gasförmig und wird, wie auch das analoge CO_2 , von Wasser rasch absorbiert. PF_3 selbst wird von Wasser langsam angegriffen und nach



zersetzt. Verglichen mit den anderen Phosphortrihalogeniden ist PF_3 aber wesentlich stabiler gegen Hydrolyse und läßt sich zur Entfernung von HF mit Wasser ohne nennenswerte Verluste auswaschen. Im Basischen wird PF_3 rasch hydrolysiert.

Das Molekül ist pyramidal gebaut, die P-F-Bindungslänge und die FPF-Winkel betragen 1,570 Å und $97,8^\circ$ (202). Die σ -Donorbindung zum Metall wird durch das einsame Elektronenpaar des Phosphors bewerkstelligt. Dieses, das höchste besetzte Orbital im PF_3 -Molekül, ist im Term-schema der Abb.85 mit $8a_1$ bezeichnet. Die π -Rückbindung erfolgt wahrscheinlich aus den d-Orbitalen des Metalls in das 7e-Orbital des PF_3 . Letzteres besitzt vor allem P-3p-Charakter, mit einem geringen Beitrag von P-3d-Orbitalen (203,204).

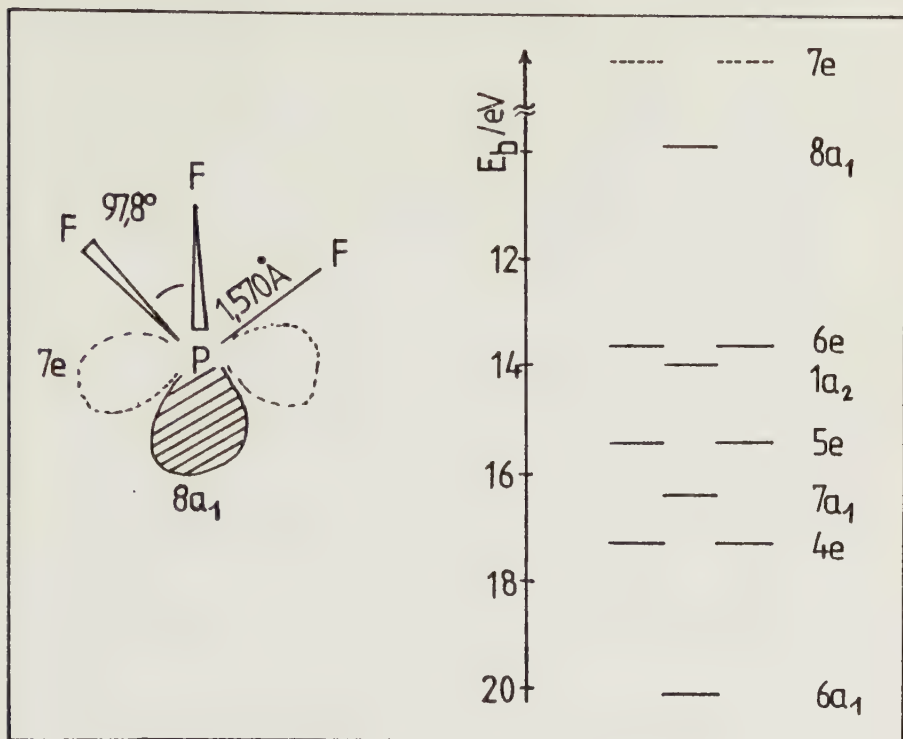


Abb.85: Geometrie und Valenz-MO-Schema von PF_3
(nach Lit.200)

Die Komplexe des PF_3 sind meist stabiler als die Carbonylanaloga. So sind $\text{Pd}(\text{PF}_3)_4$ und $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$ längst bekannt und vergleichsweise stabil, während die analogen Carbonyle $\text{Pd}(\text{CO})_4$ und $\text{Pt}(\text{CO})_4$ nur bei tiefen Temperaturen in Edelgasmatrix isolierbar sind (205,206). PF_3 und CO können sich gegenseitig rasch aus den Komplexen verdrängen (202). Nach Blyholder gilt diese Austauschbarkeit auch für die chemisorbierten Spezies (199). Wegen des größeren van der Waals'schen Radius ist die maximal erreichbare Bedeckung mit PF_3 kleiner als mit CO. Nitschké erhielt bei LEED-Messungen an Pd(111) eine

2x2-Überstruktur, aus der er einen maximalen Bedeckungsgrad von 0,25 folgerte. Die Bindungsenergie beträgt hier wie für CO etwa 80 kcal/mol. PF_3 geht offensichtlich keine verbrückten Bindungen bei der Chemisorption ein, es könnten aber PF_2 -Gruppen wie etwa bei der Verbindung $(\text{PF}_3)_3\text{Co}(\text{PF}_2)_2\text{Co}(\text{PF}_3)_3$ (207) als Brücken dienen. Die Desorption des PF_3 von Pd erfolgt allerdings ohne Zersetzung (200).

11.3. Ergebnisse

Obwohl PF_3 in der Literatur als ziemlich hydrolysebeständig beschrieben ist, zeigen Voltammogramme der Oxidation von PF_3 an Pd in 1M H_2SO_4 bereits nach relativ kurzer Zeit merkliche Zersetzung an. Für die weitere Untersuchung wurde PF_3 daher in Methanol gelöst, dann die Elektrode zur Adsorption in diese Lösung getaucht und nach Spülen mit reinem Methanol das adsorbierte PF_3 in einer zweiten Zelle mit 1M H_2SO_4 sofort oxidiert. Höhere Alkohole, wie Propanol, werden von der Pd-Oberfläche zu stark adsorbiert. In Abb. 86 ist die Reproduzierbarkeit der in dieser Weise durchgeführten PF_3 -Messungen zu sehen, wenn die Adsorption aus n-Propanol und aus Methanol vorgenommen wurde.

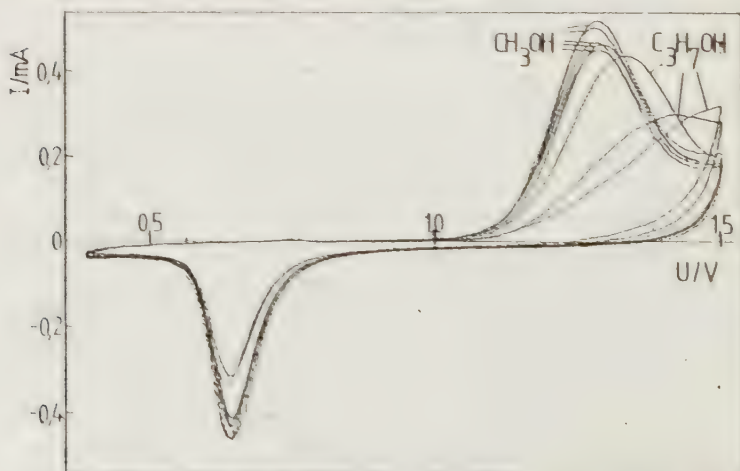


Abb. 86: Reproduzierbarkeit von Voltammogrammen der PF_3 -Oxidation an $\text{Au}_{10}\text{-Pd}$.

Ursache für die verbliebene Streuung ist vor allem die unterschiedliche Größe der Elektrodenoberfläche, die sich beim Schaben der Elektrode stets etwas ändert.

Die Zersetzung von PF_3 durch den Angriff des Methanols sollte zu Produkten $\text{PF}_n(\text{OCH}_3)_m$ ($m+n=3$) mit geringerer π -Akzeptorkapazität und entsprechend geringerer Bindungsenergie führen, so daß nicht zersetztes PF_3 sicher bevorzugt adsorbiert wird. Vergleichsmessungen nach $\text{P}(\text{OH})_3$ - und $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ -Zusatz ergaben keine Hinweise auf eine Verfälschung der Messungen durch Adsorption dieser, bei der PF_3 -Solvolyse zu erwartenden, Produkte.

An der Pd-Oberfläche kann sich auch Methanol unter Bildung von CO und H_{ad} zersetzen (208), jedoch konnte bei Blindproben unter den Versuchsbedingungen weder an Pd noch an den Legierungen ein Hinweis auf adsorbiertes CO gefunden werden. Der Kontakt der PF_3 -bedeckten Elektrode mit dem wäßrigen Elektrolyten war daher die kritischste Phase bei diesen Untersuchungen. Aus diesem Grund wurden alle Messungen bei hohen Voltgeschwindigkeiten durchgeführt, so daß die maximale Verweildauer im Elektrolyten nur einige Sekunden betrug.

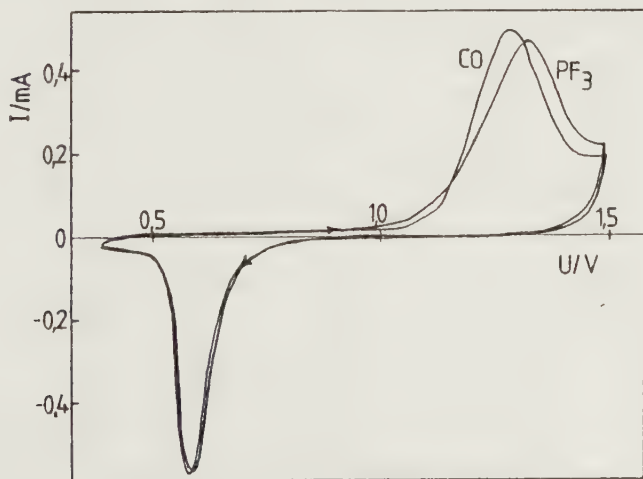


Abb.87: Voltammogramme der Oxidation von CO und PF_3 an Pd-Elektroden ($v=4\text{V/s}$, $1\text{M H}_2\text{SO}_4$)

Abb.87 zeigt, daß PF_3 bei etwas positiverem Potential als CO oxidiert wird. Während aber bei den Legierungen das CO-Oxidationsmaximum mit steigendem Au-Gehalt ins Positive verschoben wird, wandert das PF_3 -Oxidationsmaximum in entgegengesetzter Richtung (Abb.88)

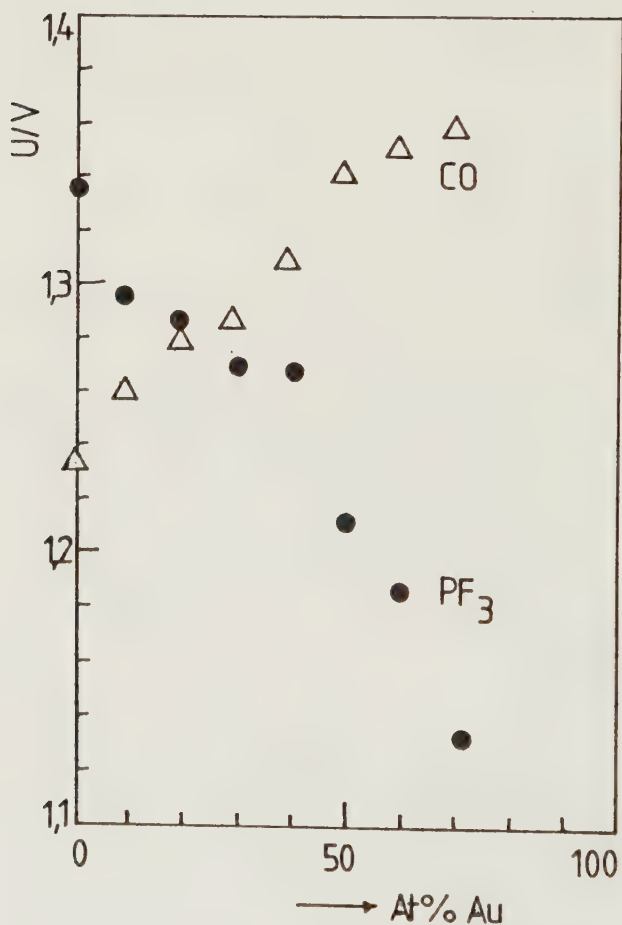


Abb.88: Lage der CO- und PF_3 -Oxidationsmaxima als Funktion des Goldgehalts.

(Adsorption aus Methanol, Oxidation in 1M H_2SO_4 mit $v=4\text{V/s}$)

Dieser Befund legt nahe, daß die Oxidation von CO bei den Legierungen an die Bildung des AuO gekoppelt ist, während PF_3 auch auf Au-reichen Legierungen überwiegend mit PdO reagiert. Dies müßte sich am Verhalten der Reduktionsmaxima zeigen, welches bei der Legierung Au60-Pd näher untersucht wurde (Abb.89).

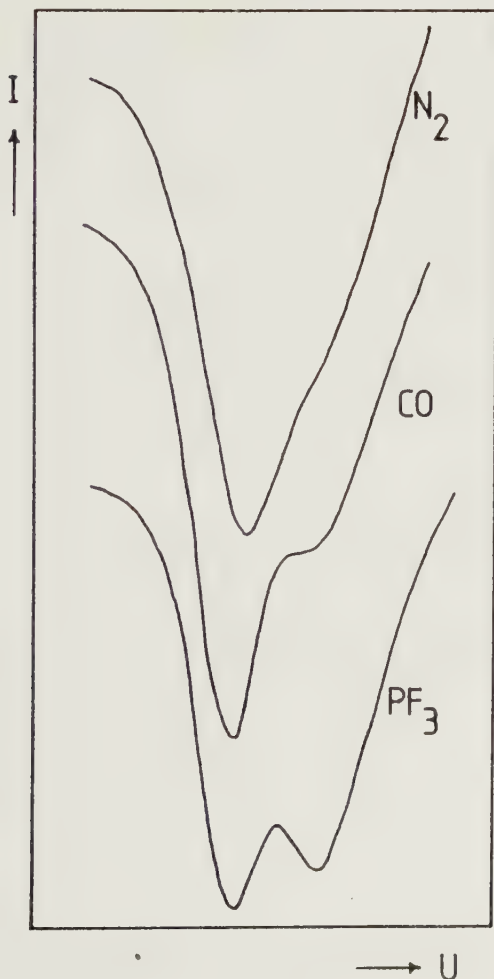


Abb.89: Aufspaltung der Oxid-Reduktionsmaxima an Au60-Pd nach Adsorption verschiedener Gase (1M H_2SO_4 , $v=40\text{V/s}$, $U_B-1,65\text{V}$)

Auch nach PF_5 -Adsorption wird eine Aufspaltung der Reduktionsmaxima erhalten (Abb.80), die auf eine Heterogenisierung der Oberfläche schließen läßt. Da bei der CO-Oxidation ein Teil des gebildeten AuO verbraucht wird, wird das zugehörige Maximum im Rücklauf entsprechend zurückgebildet. Nach der Oxidation von PF_5 ist dagegen das AuO-Reduktionsmaximum erheblich stärker ausgebildet, was die schon geäußerte Vermutung, daß PF_5 in stärkerem Maße mit der PdO-Spezies reagiert, stützt.

Die wieder aus der v-Abhängigkeit bestimmten Tafel'schen b-Werte der Oxidation von $\text{PF}_{5\text{ad}}$ an den Legierungen sind in Tabelle 11 aufgeführt. Zum Vergleich sind auch nochmals die bei der Oxidation von CO_{ad} erhaltenen Werte angegeben.

	Pd100	Au10-Pd	Au30-Pd	Au50-Pd	Au70-Pd	Au90-Pd
PF_5	150	142	132	130	116	110
CO	135	130	107	75	88	-

Tab.11: Tafel'sche b-Werte der Oxidation von CO und PF_5 an Au-Pd-Legierungen (in mV).

Die b-Werte der PF_5 -Oxidation liegen stets über denen der CO-Oxidation. Mit steigendem Goldgehalt nehmen die Werte ab, was einer geringeren Abhängigkeit der Spitzenpotentiale von v entspricht und somit auf eine höhere Geschwindigkeit der Reaktion deutet. Die Abnahme der b-Werte der PF_5 -Oxidation auf der goldreichen Seite steht auch in Einklang mit der mit dem Au-Gehalt steigenden Reaktivität der Pd-Oxide.

Die Abhängigkeit des PF_5 -Bedeckungsgrades von der Legierungszusammensetzung weist einen ähnlichen Verlauf wie die bei der Oxidation von CO_{ad} auf (Abb.90).

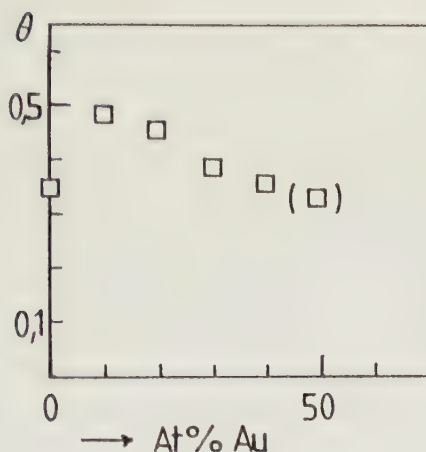


Abb.90: PF_3 -Bedeckungsgrad auf Au+Pd-Legierungen als Funktion des Au-Gehalts

Die maximale Bedeckung findet sich wiederum bei $\text{Au}_{10}\text{-Pd}$, insgesamt sind die Bedeckungsgrade aber kleiner als bei CO -Adsorption.

Zur Untersuchung des gegenseitigen Austauschs von auf Pd-Elektroden adsorbiertem CO und PF_3 wurde die Elektrode jeweils 60s in methanolische PF_3 (CO) - Lösung getaucht, gespült, und dann wieder 60s in methanolische CO (PF_3) - Lösung gesteckt. Aus der Lage der Oxidationsmaxima läßt sich ein sehr rascher, wechselseitiger Austausch erkennen (Tab.12).

Reihenfolge bei der Adsorption	Lage des Oxidationsmaximums
PF_3 , 60s	1,335V
CO 60s, dann PF_3 60s	1,312V
PF_3 60s, dann CO 60s	1,276V
CO 60s	1,232V

Tabelle 11: Verschiebung der Oxidationsmaxima bei aufeinanderfolgender CO - und PF_3 - Adsorption

Leider verschiebt sich nach längerer CO-Adsorption die Lage des Maximums auch ohne nachfolgende PF_3 -Adsorption etwas zu positiverem Potential. Da sich die Lage des CO- und des PF_3 -Maximums nur geringfügig unterscheidet, ist es deshalb nicht möglich, die Zeitabhängigkeit der Verschiebung der Maxima mit der Geschwindigkeit des Austauschs zu korrelieren. Die von Blyholder aus IR-Messungen gewonnenen Daten lassen aber auf eine schnellere Verdrängung von $\text{PF}_{3\text{ad}}$ durch CO schließen (199).

11.4. Diskussion

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Oxidation von PF_3 vermutlich durch Reaktion mit einer an den Au+Pd-Legierungen gebildeten Pd-Oxidspezies erfolgt. Da die Bindungsverhältnisse von CO_{ad} und $\text{PF}_{3\text{ad}}$ sehr ähnlich sein sollten und CO bevorzugt mit der Au-Oxidspezies reagiert ist dieser Befund etwas erstaunlich. PF_3 sollte nun, nach bisheriger Anschauung, nur in 'top'-Positionen adsorbiert werden. Abb.89 zeigt aber deutlich, daß die Adsorption von PF_3 wie bei CO zu einer Heterogenisierung der Legierungsoberflächen führt. Als Ursache hierfür wurde bei CO eine bevorzugte Adsorption der mehrfach gebundenen Form auch bei hohem Au-Gehalt diskutiert, die zu einer Umverteilung der darunter befindlichen Substrat-atome führen sollte.

PF_3 könnte, in Analogie zur Komplexchemie, durch Abgabe von Fluoratomen ebenfalls zweifach oder dreifach koordiniert an der Pd-Oberfläche vorliegen (207). Bis heute ist auch noch nicht schlüssig geklärt, ob hierfür überhaupt die Abgabe von Fluoratomen notwendig ist. Wenn PF_3 wirklich Mehrfachbindungen zur Oberfläche ausbilden kann, dann ließe sich der Unterschied zur Oxidation von CO_{ad} durch die Annahme erklären, daß die Energiedifferenz von linearer Bindung und Mehrfachbindung bei CO größer als

bei PF_3 ist. Bei zunehmend positivem Potential treten die H_2O -Dipole in stärkere Konkurrenz zu den adsorbierten Neutralkmolekülen, so daß das zunächst mehrfach gebundene PF_3 nur mehr 'on top' adsorbiert wird. Das freigeordnete Pd-Atom könnte dann von Sauerstoff belegt werden, der, wie schon gezeigt, auf der Au-reichen Seite erheblich reaktiver ist. Das PF_3 -Oxidationsmaximum sollte dann, wie im Experiment beobachtet, zu negativerem Potential verschoben werden. Allerdings müssen diese Erörterungen ohne genauere Kenntnis der geometrischen Verhältnisse als rein spekulativ betrachtet werden, da sicher auch die unterschiedlichen sterischen Eigenschaften von CO und PF_3 für den Reaktionsablauf von großer Bedeutung sind.

12. Zusammenfassung

Die Oxidation von CO an Gold, Palladium und an Legierungen dieser Metalle wurde auf elektrochemischem Wege untersucht. Hierfür wurde zunächst die Bildung der zur Reaktion benötigten Oxidspezies betrachtet. An Pd-Elektroden treten in Abhängigkeit vom Potential diskontinuierliche Änderungen der umgesetzten Ladungsmengen auf. Die Bereiche der Bildung einer reversibel adsorbierten Spezies und der Beginn des Einbaus von O-Atomen ins Gitter lassen sich deutlich unterscheiden. Die hier gefundene Reaktivität spiegelt sich sehr genau bei der CO-Oxidation wieder.

An Goldelektroden ist es schwieriger, diese Bereiche zu trennen. Die Bildung der reversibel adsorbierten und ausschließlich bei der CO-Oxidation aktiven Oxidspezies erfolgt weit vor dem Potential des Oxidmaximums im Voltammogramm. Die geringen faraday'schen Umsätze lassen dabei auf eine geringe Elektrosorptionsvalenz dieser Spezies schließen.

Die Zusammensetzung der Oberfläche von Au+Pd-Legierungen läßt sich aus der Lage der Oxid-Reduktionsmaxima sehr gut ermitteln. Dabei wurden empirische Gleichungen aufgestellt, die es gestatten, auf einfache Weise den Zusammenhang zwischen der Lage dieser Maxima und der Zusammensetzung herzustellen. So konnte gezeigt werden, daß im Säuren wegen der bevorzugten Korrosion des Pd das Au an der Oberfläche angereichert wird, während im Neutralen, wohl aufgrund der höheren O-Affinität, eine langsamere Pd-Anreicherung zu beobachten ist.

Pd-Elektroden sind in der Lage, Sauerstoff ins Gitter einzulagern. Im System Au+Pd geht diese Fähigkeit mit steigendem Goldgehalt verloren. Dies konnte aus dem Ungleichgewicht der anodisch und kathodisch umgesetzten Ladungsmengen in Verbindung mit dem Photoelektronenspektrum einer anodisch vorbehandelten Legierung gefolgert werden.

Der früher für die Oxidbildung an Au+Pd-Legierungen postulierte Mechanismus der Übertragung von an Pd-Atomen gebundenen Oxidspezies auf weniger reaktive Au-Atome läßt sich nach einem Vergleich der Oxid-Bildungspotentiale der Reinforme und der Legierungen ausschließen. Die bei Gasphasenmessungen der schnellen Adsorption von O_2 folgende weitere langsame Aufnahme dieses Gases durch die Legierungen dürfte auf die oben erwähnte Absorption zurückzuführen sein.

Auf Au abgeschliffenes Pd bildet sehr schnell Legierungen mit dem Substrat. Hierfür wurde ein sehr hoher, potentialabhängiger Diffusionskoeffizient ermittelt, der bei 0,9V $1,4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ beträgt. Dieser hohe Wert dürfte zwar vorwiegend, aber nicht ausschließlich auf den hohen Fehlorderungsgrad der Legierungen zurückzuführen sein, da in der Literatur auch bei der Abscheidung von Pd auf Au-Einkristallen über Legierungsbildung berichtet wird.

Das Potential, bei der die Adsorption von CO an Pd-Elektroden vorgenommen wird, besitzt auf das Ausmaß der Bedeckung nur wenig Einfluß. Diese nimmt erst bei solchen Potentialen stärker ab, die die Bildung einer Pd-Oxidspezies gestatten. Der maximale Bedeckungsgrad mit CO beträgt 0,55. Die Legierung Au₁₀-Pd adsorbiert sogar noch etwas mehr CO. Mit weiter steigendem Au-Gehalt nimmt die CO-Bedeckung etwa linear ab, allerdings sinkt hier auch die Zuverlässigkeit der Auswertemethoden.

Auf den Legierungen verursacht die Adsorption von CO eine Heterogenisierung der Oberfläche, die sich in einer Aufspaltung der Oxid-Reduktionsmaxima anzeigt. Als mögliche Erklärung wurde eine Bevorzugung der mehrfach gebundenen Form gegenüber der linear gebundenen Form erwogen. Dadurch würden drei oder vier Pd-Atome zu Oberflächen-Clustern assoziiert. Dies macht sich vor allem bei Legierungen mit hohem Au-Gehalt bemerkbar, wo vorwiegend isolierte Pd-Atome auf der Oberfläche zu erwarten sind.

Bei oxidierten Au+Pd-Legierungen wird durch CO selektiv das gebildete Au-Oxid reduziert. Die Koppelung der CO-Oxidation an die Bildung dieses Oxids zeigt sich auch an der mit steigendem Au-Gehalt zunehmenden Verschiebung der CO-Oxidationsmaxima zu höherem Potential. Bei der Oxidation von PF_3 findet man überraschend eine Umkehrung der Verhältnisse, obwohl das Adsorptionsverhalten von PF_3 dem von CO stark ähnlich sein sollte. Über die Gründe für dieses andersartige Verhalten kann im Augenblick nur spekuliert werden. Durch die bevorzugte Reaktion von CO mit Au-Oxid ist die von Eley (179) gefundene Abnahme der Aktivierungsenergie der CO-Oxidation mit dem zunehmenden Au-Gehalt der Legierungen zu erklären.

Bei der stationären Oxidation von CO an Au+Pd-Legierungen ändert sich die Zusammensetzung der Oberfläche auch dann kaum, wenn die Oxidation beim Potential des maximalen Umsatzes durchgeführt wird. Allerdings nimmt die Aktivität der Elektrode im Laufe der Zeit ab.

Unter bestimmten Bedingungen stellt sich an Pd wie auch an den Legierungen nach längerer Zeit sprunghaft wieder die alte Aktivität ein. Diese Regenerierung erfolgt periodisch. Normalerweise findet sich oszillierendes Verhalten nur an kleinen Bereichen der Oberfläche, so daß die Strom-Zeit-Kurven nur kleinere Schwankungen aufweisen.

Die Ursache für diese Oszillationen ist vermutlich das Zusammenspiel der zunehmenden Vergiftung der Oberfläche durch CO mit der durch die CO-Adsorption verursachten kinetischen Hemmung bei der Bildung der Pd-Oxidspezies.

13. Schlußbetrachtungen

Der Anstoß für eine Untersuchung der Adsorption von CO an Ib/VIII-Legierungen war häufig die Vorstellung, daß das inaktive Ib-Metall die aktive Oberfläche des VIII-Metalls verdünnen sollte. Diese Systeme dienten daher oft als Modelle, anhand derer die Frage gelöst werden sollte, ob die geometrischen oder elektronischen Einflüsse bei der Chemisorption an Legierungen dominieren.

Vor kurzem wurde die Adsorption von CO an Au+Pd-Legierungen nach der Monte Carlo-Methode rechnerisch simuliert (209), wobei nur die Möglichkeiten der linearen und verbrückten Bindung des CO in Betracht gezogen wurden. Mit wachsendem Goldgehalt sollte demnach der Anteil der linear gebundenen Form stark ansteigen. Die Ergebnisse der hier vorliegenden Arbeit und die IR-Spektren Sokolovas (134) zeigen aber, daß sich bei Au+Pd-Legierungen das Verhältnis der linear zur verbrückt gebundenen Form durchaus nicht in der Weise ändert, wie dies aufgrund der Rechnung zu erwarten wäre. Überdies geht aus den Photoelektronenspektren hervor, daß sich die d-Bänder von Au und Pd merklich und stärker als bei vielen anderen Goldlegierungen beeinflussen, so daß die Einteilung in aktive und nicht aktive Metalle ohnehin etwas modifiziert wird (119). Dies alles zeigt, daß sich die Adsorptionseigenschaften des Systems Au+Pd nicht durch so einfache geometrische Überlegungen beschreiben lassen.

Wegen der Vielzahl der Einflüsse, die bei der Oxidation von CO an Legierungen von Bedeutung sind, konnte eine Reihe von Effekten im Rahmen dieser Arbeit nur qualitativ untersucht werden. Manche der den molekularen Reaktionsablauf betreffenden Schlüsse sind deshalb noch stark spekulativ und bedürfen der Stützung durch eingehendere Untersuchungen. Dennoch lassen sich mit diesen Folgerun-

gen einige überraschende Resultate anderer Autoren (134, 179) so deuten, daß gerade diese zu einem einheitlichen Bild über den Mechanismus beitragen.

Die häufig gute Übereinstimmung der auf elektrochemischem Wege erzielten Ergebnisse mit Resultaten der entsprechenden Gasphasenmessungen zeigt, daß der Elektrolyt bei den betrachteten Systemen keinen starken Einfluß auf das Reaktionsverhalten ausübt. So können sich hier elektrochemische und Gasphasenmethoden besonders vorteilhaft ergänzen. Dies gilt vor allem, wenn bei Untersuchungen an Einkristallflächen die einzelnen Effekte quantitativ untersucht werden sollen.

A N H A N G

Photoelektronenspektroskopische Untersuchung der Legierung Au₁₀-Pd auf O-Absorption*

In Abschnitt 6.3.3. wurde eine Ungleichheit der anodischen und kathodischen Ladungsumsätze bei Voltammogrammen an Pd und Au+Pd-Legierungen festgestellt. Als mögliche Ursache wurde hierfür die Absorption der bei stark positivem Potential gebildeten O-Spezies durch die Elektroden genannt. Da dieser Schluß allein aus der Messung von Ladungsmengen nicht mit Sicherheit gezogen werden kann, wurde dieser Effekt hier noch auf andere Weise untersucht.

Dazu wurde eine Elektrode der Zusammensetzung Au₁₀-Pd 10 min lang in 1M H₂SO₄ im Bereich von 0,4V bis 1,6V mit $v=0,2\text{Vs}$ zyklisch belastet und anschließend 5 min bei 1,6V belassen. Dann wurde die Elektrode bei noch geschlossenem Stromkreis herausgezogen, mit destilliertem Wasser gespült und in ein Photoelektronen-Spektrometer eingebracht. Dort wurden durch Beschuß mit Argonionen die obersten Atomlagen gleichmäßig abgetragen und nach bestimmten Beschußzeiten Photoelektronen-Spektren aufgenommen. Auf diese Weise war es möglich, ein Tiefenprofil des Sauerstoffs in der Legierung zu erhalten. Zur Auswertung wurde das Verhältnis der Höhe des O-Maximums im Photoelektronen-Spektrum zur konstant bleibenden Höhe der sich Überlagernden Au 4f_{5/2} und Pd 4s_{1/2}-Maxima gebildet und gegen die Beschußzeit aufgetragen. Dabei entspricht eine Minute Beschußzeit größenordnungsmäßig der Abtragung von zwei Schichten (Abb.91)

* Herrn Prof.Dr.G.Ertl danke ich für die Genehmigung, diese Untersuchung in seinem Labor vornehmen lassen zu dürfen.
Herrn Dipl.-Phys.D.Prigge danke ich für die Durchführung und die freundliche Hilfe bei der Interpretation der Ergebnisse.

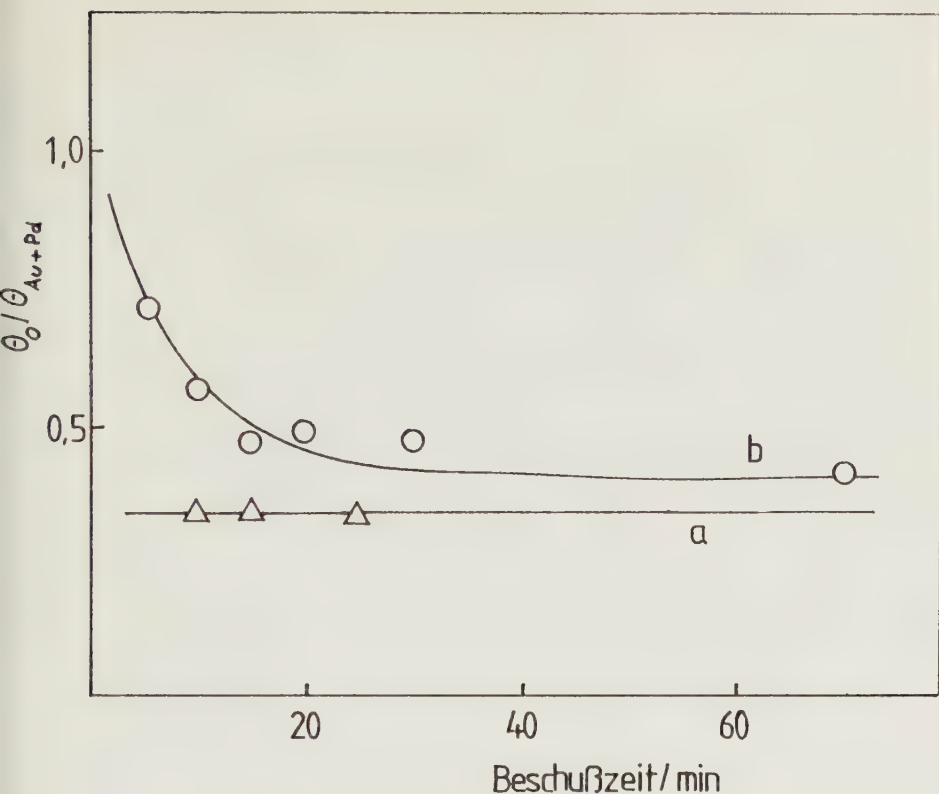


Abb.91 : Relativer Sauerstoffanteil im Gitter einer AuO-Pd-Legierung aus Photoelektronenspektren nach verschiedenen Beschußzeiten mit Argonionen
a) ohne Vorbehandlung
b) nach anodischer Polarisation

In Abb.91 weist die vorbehandelte Probe einen deutlich höheren Sauerstoffgehalt des Gitters als das unbehandelte Legierungsblech auf. Da der O-Konzentrationsgradient in der Zeit von der Vorbehandlung der Elektrode bis zur Messung (etwa 2 Stunden) offensichtlich nicht völlig abgebaut werden kann, findet man einen mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche abnehmenden O-Gehalt. Dieser bleibt

allerdings auch in größerer Entfernung von der Oberfläche höher als bei der unbehandelten Probe, deren konstanter und relativ hoher O-Gehalt wohl der Absorption von Luftsauerstoff zuzuschreiben ist. Dieser hatte bei der Lagerung der Legierungen jahrelang ungehindert Zutritt.

Aus diesen und den im Abschnitt 6.3.3. aufgeführten Ergebnissen ist deutlich zu sehen, daß die Absorption von Sauerstoff zumindest auf der Pd-reichen Seite der Legierungsreihe bei Adsorptionsstudien in Betracht gezogen werden muß.

LITERATURVERZEICHNIS

1. K.R.Williams, 'An Introduction to Fuel Cells', Elsevier Publishing Co., Amsterdam, London, New York, 1966.
2. W.Vielstich, 'Brennstoffelemente: Moderne Verfahren zur Energiegewinnung,' Weinheim, Bergstr., Verlag Chemie, 1965.
3. T.Engel und G.Ertl, Adv.Catal., 28(1979)1.
4. R.R.Ford, Adv.Catal., 21(1970)51.
5. W.M.H.Sachtler und R.A.van Santen, Adv.Catal., 26(1977)69.
6. E.G.Allison und G.C.Bond, Catal.Rev., 5(1973)233.
7. M.Watanabe und S.Motoo, J.Electroanal.Chem., 60(1975)259.
8. M.Watanabe und S.Motoo, J.Electroanal.Chem., 60(1975)275.
9. B.Beden, C.Lamy und J.M.Leger, Electrochim.Acta, 24(1979)115.
10. W.B.Pearson, 'A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys', Pergamon Press, London 1958.
11. B.J.Wood and H.Wise, Surf.Sci., 52(1975)151.
12. G.Maire, L.Hilaire, P.Legare, F.G.Gault and A.O'Cinneide, J.Cat., 44(1976)293.
13. A.Jablonski, S.H.Overbury und G.A.Somorjai, Surf.Sci., 65(1977)578.
14. L.Hilaire, P.Legare, Y.Holl und G.Maire, Surf.Sci., 103(1981)125.
15. B.Breyer und H.H.Bauer, 'Alternating Current Polarography and Tensammetry', Interscience, New York, London 1963.
16. H.Jehring, J.Electroanal.Chem., 21(1969)77.
17. F.G.Will und C.A.Knorr, Z.Elektrochem., 64(1960)258.
18. A.N.Frumkin, Z.Physik.Chem., 116(1925)466.
19. B.E.Conway und B.Gileadi, Trans.Farad.Soc., 58(1962)2493.
20. S.Srinivasan und E.Gileadi, Electrochim.Acta, 11(1966)321.
21. H.Angerstein-Kozłowska und B.E.Conway, J.Electroanal.Chem., 95(1979)1.
22. B.E.Conway, H.Angerstein-Kozłowska und F.C.Ho, J.Vac.Sci. Technol., 14(1977)351.
23. J.Tafel, Z.Physik.Chem., 50(1905)641.
24. H.Angerstein-Kozłowska, B.E.Conway und W.B.A.Sharp, J.Electroanal.Chem., 43(1973)9.

25. D.O.Hayward und B.M.W.Trappnell, 'Chemisorption', Butterworths, London 1964, S.75
26. G.Blyholder, J.Phys.Chem., 68(1964)2772.
27. H.Conrad, G.Ertl, J.Küppers und E.E.Latta, Faraday Discuss. Chem.Soc., 58(1974)116.
28. J.Küppers, H.Conrad, G.Ertl und E.E.Latta, Jpn.J.Appl.Phys. Suppl.2, Pt2 (1974)225.
29. K.Klapper, H.F.Kempin und G.Ertl, Phys.Rev.Lett., 41(1978)333.
30. G.Doyen und G.Ertl, Surf.Sci., 43(1974)197.
31. H.Conrad, G.Ertl, J.Koch und E.E.Latta, Surf.Sci., 43(1974)462.
32. A.M.Bradshaw und F.M.Hoffmann, Surf.Sci., 72(1978)513.
33. G.Doyen und G.Ertl, Surf.Sci., 69(1977)157.
34. R.J.Behm, K.Christmann, G.Ertl, M.A.Van Hove, P.A.Thiel und W.H.Weinberg, Surf.Sci., 88(1979)159.
35. D.McIntosh, G.A.Ozin, Inorg.Chem., 16(1977)51.
36. G.A.Somorjai, J.Coll.Interf.Sci., 58(1977)150.
37. P.Batra, K.Hermann, A.M.Bradshaw und K.Horn, Phys.Rev.B, 20(1979)801.
38. T.Engel und G.Ertl, J.Chem.Phys., 69(1978)1267.
39. J.O'M.Bockris und A.K.N.Reddy, 'Modern ElectrochemistryII', Plenum Press, New York 1970, S.795.
40. W.Hermel und K.Schwabe, Abh.Dtsch.Akad.Wiss., 87(1967).
41. J.O'M.Bockris und A.K.N.Reddy, 'Modern ElectrochemistryII', Plenum Press, New York 1970, S.779.
42. D.A.J.Rand und R.Woods, J.Electroanal.Chem., 35(1972)29.
43. D.A.J.Rand und R.Woods, Anal.Chem., 47(1975)1481.
44. K.Goßner und E.Mizera, J.Electroanal.Chem., 98(1979)37.
45. M.W.Breiter, J.Electroanal.Chem., 109(1980)243.
46. P.Stonehart in D.H.Collins 'Power Sources', 1(1966)509.
47. S.D.Bader, J.M.Blakely, M.B.Brodsky, R.J.Friddle und R.L.Panosh, Surf.Sci., 74(1978)405.
48. G.Ertl und J.Koch, Z.Naturforsch.TeilA, 25(1970)1906.
49. R.L.Park und H.H.Madden, Surf.Sci., 11(1968)158.
50. J.C.Tracy und P.W.Palmberg, J.Chem.Phys., 51(1969)4852.

51. G.Ertl und J.Koch, Z.Physik.Chem.N.F., 69(1970)323.
52. M.L.Kottke, R.Greenler, H.G.Tompkins, Surf.Sci., 32(1972)231.
53. D.O.Hayward und B.M.W.Trappnell, 'Chemisorption', 2nded., Butterworths, London 1964, S.296.
54. N.A.Surplice und W.Brearley, Surf.Sci., 52(1975)62.
55. G.McElhiney und J.Pritchard, Surf.Sci., 60(1976)397.
56. A.M.Bradshaw und J.Pritchard, Proc.Roy.Soc.Ser.A, 316(1970)169.
57. D.J.C.Yates, J.Coll.Interf.Sci., 29(1969)194.
58. F.Bloyaert, L.D'Or und J.C.P.Mignolet, J.Chem.Phys., 54(1957)53.
59. J.L.Roberts Jr.und D.T.Sawyer, J.Electroanal.Chem., 7(1964)315.
60. P.Stonehart, Electrochim.Acta, 12(1967)1185.
61. T.K.Gibbs, C.McCallum und D.Pletcher, Electrochim.Acta, 22(1977)525.
62. K.Goßner und H.Pölzl, Z.Physik.Chem.M.F., 90(1974)164.
63. J.F.Llopis, J.M.Gamboa und L.Victori, Electrochim.Acta, 17(1972)2225.
64. S.H.Cadle, J.Electrochem.Soc., 121(1974)645.
65. 'CRC Handbook of Chemistry and Physics', 59(1978)B144.
66. H.Okamoto und T.Aso, Japan.J.Appl.Phys., 6(1967)779.
67. K.S.Kim, A.F.Gossmann und N.Winograd, Anal.Chem., 46(1974)197.
68. 'CRC Handbook of Chemistry and Physics', 59(1978)F213.
69. H.Conrad, G.Ertl, J.Küppers und E.E.Latta, Surf.Sci., 65(1977)245.
70. T.Matsushima und J.M.White, Surf.Sci., 67(1977)122.
71. D.L.Weissman, M.L.Shek und W.E.Spicer, Surf.Sci., 92(1980)159.
72. G.Ertl und P.Rau, Surf.Sci., 15(1969)443.
73. G.Ertl und J.Koch in 'Adsorption-Desorption Phenomena', Ed.F.Ricca, Academic Press 1972, S345.
74. Y.L.Sandler und O.D.Durigo, J.Phys.Chem., 73(1969)2392.
75. J.S.Close und J.M.White, J.Cat., 36(1975)653.
76. C.T.Campbell, D.C.Foyt und J.M.White, J.Phys.Chem., 81(1977)491.

77. V.S.Bagotzky und M.R.Tarasevich, J.Electroanal.Chem., 101(1979)1.
78. J.L.Taylor, D.E.Ibbotson und W.H.Weinberg, Surf.Sci., 79(1979)349.
79. 'CRC Handbook of Chemistry and Physics', 59(1978)D71.
80. P.C.Richardson und D.R.Rossington, J.Cat., 20(1971)420.
81. M.E.Schrader, J.Coll.Interf.Sci., 59(1977)456.
82. M.A.Chesters und G.A.Somorjai, Surf.Sci., 52(1975)21.
83. N.N. Dobrovol'skii und V.E.Ostrovskii, Kinet.Kataliz., 12(1971)1495.
84. D.D.Eley und P.B.Moore, Surf.Sci., 76(1978)L599.
85. A.A.Michri, A.G. Pshchenichnikov und R.Kh.Bhurstein, Sov.Electrochem., 8(1972)351.
86. D.A.J.Rand und R.Woods, J.Electroanal.Chem., 35(1972)209.
87. S.H.Cadle und S.Bruckenstein, Anal.Chem., 46(1974)16.
88. B.S.Duncan und R.P.Frankenthal, J.Electrochem.Soc., 126(1979)95.
89. R.P.Frankenthal und D.E.Thompson, J.Electrochem.Soc., 123(1976)799.
90. C.M.Ferro, A.J.Calandra und A.J.Arvia, J.Electroanal.Chem., 65(1975)963.
91. M.Sotto, J.Electroanal.Chem., 72(1976)287.
92. F.Chao, M.Costa und A.Tadjeddine, Surf.Sci., 46(1974)265.
93. T.Dickinson, A.F.Povey und P.M.A.Sherwood, Trans.Farad.Soc., 71(1975)298.
94. J.O.Besenhard, R.Parsons und R.M.Reeves, J.Electroanal.Chem., 96(1979)57.
95. C.M.Ferro, A.J.Calandra und A.J.Arvia, J.Electroanal.Chem., 55(1974)291.
96. H.Angerstein/Kozlowska, B.E.Conway, B.Barnett und J.Mozota, J.Electroanal.Chem., 100(1979)417.
97. K.J.Vetter und J.W.Schultze, Ber.Bunsenges., 76(1972)920.
98. J.W.Schultze Und K.J.Vetter, J.Electroanal.Chem., 44(1973)63.
99. Y.Y.Vinnikov, V.A.Shepelin und V.I.Veselovskii, Elektrokhimiya, 8(1972)1229.

100. Y.Y.Vinnikov, V.A.Shepelin und V.I.Veselovskii, Elektrokhiimiya, 8(1972)1384.
101. Y.Y.Vinnikov, V.A.Shepelin und V.I.Veselovskii, Elektrokhiimiya, 10(1974)650.
102. R.S.Sirohi und M.A.Genshaw, J.Electrochem.Soc., 116(1969)910.
103. T.Takamura, K.Takamura, W.Nippe und E.Yeager, J.Electrochem.Soc., 117(1970)626.
104. G.Nguyen van Huong, C.Hinnen und J.Lecoeur, J.Electroanal.Chem., 106(1980)185.
105. W.M.H.Sachtler, Vide, 164(1973)67.
106. D.H.Seib und W.E.Spicer, Phys.Rev.Lett., 20(1968)1441.
107. S.Hüfner, G.K.Wertheim und J.H.Wernick, Phys.Rev.B, 8(1973)4511.
108. N.F.Mott und H.Jones, 'The Theory of the Properties of Metals and Alloys', Oxford Univ.Press, London, 1936.
109. N.D.Lang und H.Ehrenreich, Phys.Rev., 168(1968)605.
110. P.Soven, Phys.Rev., 156(1967)809.
111. B.Velicky, S.Kirkpatrick und H.Ehrenreich, Phys.Rev., 175(1968)747.
112. 'CRC Handbook of Chemistry and Physics', 59(1978)D197.
113. W.D.Copeland und M.E.Nicholson, Acta Met., 12(1964)321.
114. A.Nagasawa, J.Phys.Soc.Jap., 19(1964)2344.
115. A.Nagasawa, Y.Matsuo und J.Kakinoki, J.Phys.Soc.Jap., 20(1965)1881.
116. Y.Matsuo, A.Nagasawa und J.Kakinoki, J.Phys.Soc.Jap., 21(1966)2633.
117. J.B.Darby, Acta Met., 14(1966)265.
118. A.Maeland und T.B.Flanagan, Can.J.Phys., 42(1964)2364.
119. J.A.Nicholson, J.D.Riley, R.C.G.Leckey, J.G.Jenkin und J.Liesegang, J.Electron.Spectrosc.Rel.Phenom., 15(1979)95.
120. J.Friedel, Nuovo Cim.Suppl., 7(1958)287.
121. S.Hüfner, G.K.Wertheim und J.H.Wernick, Solid State Comm., 17(1975)1285.
122. S.H.Overbury, P.A.Bertrand und G.A.Somorjai, Chem.Rev., 75(1975)547.
123. R.Bouwman, G.J.M.Lippits und W.M.H.Sachtler, J.Cat., 25(1972)350.

124. R.L.Moss und D.H.Thomas, J.Cat., 8(1967)151.
125. R.L.Moss und D.H.Thomas, J.Cat., 8(1967)162.
126. D.D.Eley und P.B.Moore, Trans.Farad.Soc.I, 76(1980)1388.
127. D.A.J.Rand und R.Woods, J.Electroanal.Chem., 36(1972)57.
128. G.Tammann, Z.anorg.allg.Chem., 107(1919)1.
129. R.Ramstetter, G.Lampert, A.Seeger und W.Schüle, Phys.Stat. Sol., 8(1965)863.
130. H.W.Pickering und C.Wagner, J.Electrochem.Soc., 114(1967)698.
131. H.R.Gerberich, N.W.Cant und W.K.Hall, J.Cat., 16(1970)204.
132. S.J.Stephens, Natl.Symp.Vac.Technol.Trans., 4(1957)34.
133. A.Damjanovic und V.Brusic, Electrochim.Acta, 12(1967)1175.
134. N.P.Sokolova, Zhur.Fiz.Khim., 50(1976)536.
135. Y.Soma-Noto und W.M.H.Sachtler, J.Cat., 32(1974)315.
136. M.Primet, M.V.Mathieu und W.M.H.Sachtler, J.Cat., 44(1976)324.
137. R.P.Eischens und W.A.Pliskin, Adv.Catal., 10(1958)1.
138. E.Hottenroth, Diplomarbeit Univ.München, 1979.
139. R.A.van Santen und W.M.H.Sachtler, Surf.Sci., 63(1977)358.
140. Y.L.Lam und M.Boudart, J.Cat., 50(1977)530.
141. K.Christmann und G.Ertl, Surf.Sci., 33(1972)254.
142. G.J.Slusser und N.Winograd, Surf.Sci., 95(1980)53.
143. G.Ertl und J.Küppers, J.Vac.Sci.Technol., 9(1972)829.
144. S.H.Cadle, Anal.Chem., 46(1974)587.
145. J.W.Schultze, F.D.Koppitz und M.M.Lohrengel, Ber.Bunsenges., 78(1974)693.
146. O.Neukam, Galvanotechnik, 61(1970)620.
147. B.T.Boyko, L.S.Palatnik und M.V.Lebedeva, Fiz.Met.Metalloved., 25(1968)845.
148. M.Murakami, D.deFontaine und J.Fodor, J.Appl.Phys., 47(1976)2850.
149. W.Jost, Z.Phys.Chem., B21(1933)1958.
150. J.G.Erlings und F.W.Schapink, Thin Solid Films, 61(1979)33.
151. H.Conrad, G.Ertl und J.Küppers, Surf.Sci., 76(1978)323.
152. W.J.Albery und S.Bruckenstein, Trans.Farad.Soc., 62(1966)1920.
153. G.M.Schwab und K.Goßner, Z.Physik.Chem.N.F., 16(1958)39.
154. T.Matsushima, J.Cat., 64(1980)38.
155. M.W.Breiter, Proc.Symp.Electrocatalysis, The Electrochem.Soc., Princeton 1974, S.115.

156. M.W.Breiter, J.Electroanal.Chem., 101(1979)329.
157. S.Gilman, J.Phys.Chem., 66(1962)2657.
158. S.Gilman, J.Phys.Chem., 67(1963)78.
159. S.Gilman, J.Phys.Chem., 67(1963)1898.
160. S.Gilman, J.Phys.Chem., 68(1964)70.
161. T.B.Warner und S.Schuldiner, J.Electrochem.Soc., 111(1964)99.
162. J.A.Harrison und H.R.Thirsk, 'A Guide to the Study of Electrode Kinetics', Academic Press, New York 1972.
163. M.Fleischmann und H.R.Thirsk in 'Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering', 3(1963).
164. M.Avrami, J.Chem.Phys., 7(1939)1103.
165. M.Avrami, J.Chem.Phys., 8(1940)212.
166. M.Avrami, J.Chem.Phys., 9(1941)177.
167. C.McCallum und D.Pletcher, J.Electroanal.Chem., 70(1976)277.
168. J.Waser, A.H.Levy und S.W.Petersen, Acta Cryst., 6(1953)661.
169. V.G.Levich, 'Physico-Chemical Hydrodynamics', Prentice-Hall, Eaglewood Cliffs, New Jersey 1962.
170. A.C.Riddiford in 'Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering', 4(1966).
171. D.D.Bode Jr., T.N.Andersen und H.Eyring, J.Phys.Chem., 71(1967)792.
172. A.R.Despic, D.M.Dražić, M.L.Mihailovic, Lj.L.Lorenc, R.Adžić und M.Ivic, J.Electroanal.Chem., 100(1979)913.
173. R.Parsons, Surf.Sci., 18(1969)28.
174. D.F.A.Koch, D.A.J.Rand und R.Woods, J.Electroanal.Chem., 70(1976)35.
175. M.W.Breiter, J.Electroanal.Chem., 14(1967)407.
176. T.Biegler, J.Phys.Chem., 72(1968)1571.
177. A.Capon und R.Parsons, J.Electroanal.Chem., 44(1973)1.
178. A.Capon und R.Parsons, J.Electroanal.Chem., 45(1973)205.
179. A.G.Daglish und D.D.Eley, Actes Congr.Intern.Catalyse 2^e, Paris 1960, 2(1961)1615.
180. L.Meunier, C.R.III Réunion du CITCE 1952,247.
181. B.Angelé und M.Jakubith, Chem.-Ing.-Techn., 47(1975)678.
182. E.S.Hedges und J.E.Meyers, 'The Problem of Physicochemical Periodicity', Arnold, London 1926.
183. F.Flade, Z.Physik.Chem., 76(1911)513.
184. U.Bertocci und J.Kruger, Surf.Sci., 101(1980)608.

185. J.Wojtowicz, N.Marincic und B.E.Conway, J.Chem.Phys., 48(1968)4333.
186. T.O.Pavela, Suomen Kemistilehti, 30(1957)138.
187. H.F.Hunger, J.Electrochem.Soc., 115(1968)492.
188. W.Keil und E.Wicke, Ber.Bunsenges., 84(1980)377.
189. E.Wicke, F.Kummann, W.Keil und J.Schiefler, Ber.Bunsenges., 84(1980)315.
190. J.E.Turner, B.C.Sales und M.B.Maple, Surf.Sci., 103(1981)54.
191. R.E.Lagos, B.C.Sales und H.Suhl, Surf.Sci., 82(1979)525.
192. J.J.McDonald und B.E.Conway, Proc.Roy.Soc., A269(1962)419.
193. J.H.Fishman und M.Yarish, Electrochim.Acta, 12(1967)570.
194. J.Schiefler, Diss.Münster 1977.
195. T.Kruck, Angew.Chem., 79(1967)79.
196. H.Conrad, G.Ertl, H.Knözinger, J.Küppers und E.E.Latta, Chem.Phys.Letters, 42(1976)115.
197. E.W.Plummer, W.R.Salaneck und J.S.Miller, Phys.Rev.B, 18(1978)1673.
198. R.P.Messmer, S.K.Knudsen, K.H.Johnson, J.B.Diamond und C.Y.Yang, Phys.Rev.B, 13(1976)1396.
199. G.Blyholder und R.Sheets, J.Coll.Interf.Sci., 46(1974)380.
200. F.Nitschké, Diss.Univ.München, 1980.
201. F.Ebel und E.Bretscher, Helv.Chim.Acta, 12(1929)450.
202. J.F.Nixon, Adv.Inorg.Chem.Radiochem., 13(1970)363.
203. I.H.Hillier, V.R.Saunders, Chem.Comm., (1970)316.
204. F.J.Basset, D.R.Lloyd, I.H.Hillier und V.R.Saunders, Chem. Phys.Letters, 6(1970)253.
205. J.H.Darling und J.S.Ogden, Inorg.Chem., 11(1972)666.
206. H.Huber, P.Kündig, M.Moskovits und G.A.Ozin, Nature Phys.Sci., 235(1972)98.
207. P.L.Timms, Chem.Comm., (1969)1033.
208. H.Lüth, G.W.Rubloff und W.D.Grobman, Surf.Sci., 63(1977)325.
209. B.E.Hayden und D.F.Klemperer, Ned.Tijdschr.Vacuum techn., 16(1978)227.

Lebenslauf

26.Oktober 1950	geboren in Mettenheim (Lkr.Mühl- dorf) als Sohn des Verw.-Angestell- ten Alois Mizera und seiner Frau Annemarie, geb. Schuster
1956 - 1961	Volksschule in Altmühldorf
1961 - 1970	Besuch des Ruperti-Gymnasiums in Mühldorf
Juni 1970	Abitur
Juli 1970 - Okt.1971	Ableistung des Grundwehrdienstes
Nov.1971	Beginn des Chemiestudiums an der Ludwig-Maximilians-Universität München
April 1974	Diplom-Vorprüfung an der LMU München
Juli 1976	mündliche Haupt-Diplomprüfung an der LMU München
Sept.1976	Beginn der Diplomarbeit bei Prof. Dr.K.Goßner am Institut für Physi- kalische Chemie der LMU München
18.August 1977	Diplom für Chemie
Okt.1977	Beginn der Arbeit zu einer Disser- tation bei Prof.Dr.K.Goßner





